

P.S.D.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F.A.C. GREN, L.W. GILBERT, J.C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 42. Heft 2.

DER GANZEN REIHE 347. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.
DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 23. September 1913.)

Inhalt.

	Seite
1. J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer. Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen. (Hierzu Taf. I.)	241
2. George Jaffé. Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen	303
3. E. Zschimmer und H. Schulz. Die Doppelbrechung optischer Gläser in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und der Form. (Hierzu Taf. II.)	345
4. M. Laue. Die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlungen an regulären Kristallen	397
5. Hans Schmidt. Über Emission und Absorption erhitzter Kohlensäure.	415
6. Johann Kern. Induktion von schwingenden Zylindern	460
7. M. Volmer. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. J. Stark „Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung“	485
8. W. E. Pauli. Erklärung zu der Veröffentlichung des Herrn J. Stark: „Notiz zu Abhandlungen des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli“	487
9. J. Stark. Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers; Notiz zu den Erläuterungen des Hrn. Paschen (Berichtigung)	488

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Selten gebotene Gelegenheit.

Aus der Bücherei der Herzogl. Friedrichs-Oberrealschule in Dessau soll ein vollständiges sehr gut erhaltenes Exemplar der Annalen der Physik für den Preis von M. 6000.— verkauft werden.

Anerbietungen erbittet

Die Direktion der Herzogl. Friedrichs-Oberrealschule in Dessau.

olte

41

03

45

97

15

60

85

87

88

en

en

use

in

zu

eit

es

en

n-

d-

st

et.

en

u-

en

au

u

en

u.

vo

in

Al-

Ei

§ 5

un-

der

rie

lei

Ka

be

Du

Hg

ge

ei

w

si

W

st

p

vo

in
Al
E
S
un
de
vic
lei
K
be
D
H

ge
ei
w
ai
W
st

p.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 42.

1. *Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen;*

von J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und
R. Künzer.

(Hierzu Taf. I.)

Inhalt: I. Teil. *Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Aluminiums in den Kanalstrahlen.* § 1. Einleitung. § 2. Ein- und zweiwertige Al-Linien. § 3. Dreiwertige Al-Linien. § 4. Resultate. — II. Teil. *Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Argons in den Kanalstrahlen.* § 5. Einleitung. § 6. Die einwertigen Linien des Argons. § 7. Zwei- und dreiwertige Linien des Argons. § 8. Vergleichende Charakteristik der drei Argonspektren. § 9. Resultate. — III. Teil. *Ein-, zwei-, drei- und vierwertige Linien des Quecksilbers in den Kanalstrahlen.* § 10. Einleitung. § 11. Vergleich der zwei- und dreiwertigen Linien für einen Kathodenfall von 8000 Volt. § 12. Kanalstrahlenbilder dreiwertiger Linien bei 15000 Volt Kathodenfall. § 13. Vierwertige Linien. § 14. Einwertige Dupletlinien. § 15. Ist der Träger der Linie λ 2536,7 Å. das neutrale Hg-Atom? § 16. Resultate.

Erster Teil.

Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Aluminiums in den Kanalstrahlen¹⁾;

von J. Stark, R. Künzer und G. Wendt.

§ 1. *Einleitung.* — An anderer Stelle²⁾ ist der Nachweis geführt worden, daß gewisse Serien des Heliums das positiv einwertige, andere Linien dieses Elementes das positiv zweiwertige Heliumatomion als Träger haben; der Kürze halber sind jene Linien einwertig, diese zweiwertig genannt worden. Wie der eine von uns (Stark) darlegte, besteht in den Kanalstrahlen ein Gleichgewicht zwischen zwei- und einwertigen

1) Aus den Berichten der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1913. p. 430.

2) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

Atomionen, indem zweiwertige Ionen, welche aus dem Durchlaufen des Kathodenfalls eine Geschwindigkeit im „zweiwertigen“ Intervall gewonnen haben, durch Anlagerung eines Elektrons (Elektronisierung) einwertig werden und umgekehrt einwertige Ionen, welche aus dem Kathodenfall eine Geschwindigkeit im „einwertigen“ Intervall angenommen haben, sich durch Verlust eines zweiten Elektrons infolge eines Stoßes in zweiwertige Ionen verwandeln.

An jener Stelle ist auch ausführlich dargelegt, wie infolge dieser hin und her gehenden Verwandlung von ein- und zweiwertigen Atomionen in den Kanalstrahlen die Unterschiede in den Verteilungskurven der bewegten Intensität ein- und zweiwertiger Linien verringert werden, so daß es unter Umständen schwerhält, sie mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden.

Es ist nun auch der Fall möglich, daß ein Element in den Kanalstrahlen gleichzeitig ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomionen bildet. Es wird sich dann im allgemeinen zwischen diesen drei Ionenarten ein bewegliches Gleichgewicht herstellen, wobei wir der Einfachheit halber von der Teilnahme neutraler Atomstrahlen an diesem Gleichgewicht absehen wollen. Es werden nämlich erstens positiv dreiwertige Ionen aus dem Kathodenfall eine Geschwindigkeit im dreiwertigen Intervall gewinnen und zum Teil durch eine einmalige Elektronisierung in zweiwertige, durch eine zweimalige Elektronisierung in einwertige Ionen sich verwandeln. Zweitens werden Ionen, die zweiwertig den Kathodenfall durchlaufen und somit eine Geschwindigkeit im zweiwertigen Intervall angenommen haben, einerseits durch einmalige Elektronisierung in einwertige, andererseits durch Stoßionisierung in dreiwertige Ionen übergehen. Drittens können einwertige Ionen, welche aus dem Kathodenfall eine einwertige Geschwindigkeit erlangt haben, durch ein- oder zweimalige Stoßionisierung zwei- oder dreiwertig werden.

In dem Kanalstrahlenbündel ein-, zwei- oder dreiwertiger Atomionen kommen somit drei Geschwindigkeitsintervalle vor, deren obere Grenzen sich wie $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ verhalten. Innerhalb eines jeden dieser drei Intervalle treten im allgemeinen Falle sowohl ein- wie zwei- und dreiwertige positive Atomstrahlen auf; indes werden die Anteile (spez. Zahl) der drei Ionenarten an jedem einzelnen Intervall, jedenfalls im Vorgang der

Emission von Serienlinien, nicht gleich groß sein. Auch ist möglich, daß die Emission verschiedenwertiger Serienlinien für eine bestimmte Geschwindigkeit und gleiche spez. Zahl der zugeordneten Ionen verschieden intensiv ist.

Gemäß dem Vorstehenden wird darum sowohl eine ein- wie eine zwei- und dreiwertige Serienlinie gleichzeitig im ein-, zwei- und dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall der Kanalstrahlen bewegte Intensität aufweisen. Es werden jedoch die Verteilungskurven der bewegten Intensität für die drei Linienarten gleichwohl in den meisten Fällen charakteristische Unterschiede zeigen, welche ihre Zuordnung zu ein-, zwei- oder dreiwertigen Atomionen ermöglichen. An der erwähnten anderen Stelle hat der eine von uns zwei Wirkungen angegeben, welche die Ausbildung von Unterschieden zwischen verschiedenwertigen Linien in den Kanalstrahlenbildern bedingen. Es können nämlich erstens durch Zurückdrängung der Elektronisierung die höherwertigen Ionen in ihrem Ladungszustand erhalten bleiben; zweitens mögen minderwertige Ionen nicht imstande sein, in einem höherwertigen Geschwindigkeitsintervall durch Stoß Licht in einer niederwertigen Serienlinie zu emittieren, da sie durch die Intensität der Stoßerschütterung bei größerer Geschwindigkeit in höherwertige Ionen übergehen.

Zu diesen die verschiedenwertigen Serienlinien verschieden charakterisierenden zwei Wirkungen kann noch eine dritte hinzutreten. Es mögen nämlich die zwei- und dreiwertigen Ionen in der negativen Glimmschicht oder im Anfang des Dunkelraumes, von wo aus sie nach der Kathode zu anlaufen, in verschiedener Zahl gebildet werden; bei großem Kathodenfall, also bei großer Geschwindigkeit der durch Stoßionisierung die neutralen Atome ladenden Kathodenstrahlen mögen mehr höherwertige Ionen im Verhältnis zu den niederwertigen erzeugt werden als bei kleinem Kathodenfall. In diesem Falle wird eine dreiwertige Serienlinie bei großem Kathodenfall im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall eine größere bewegte Intensität zeigen als bei kleinem Kathodenfall im Vergleich zu den einwertigen Linien. Diese Überlegung gibt die Anregung, zur Unterscheidung verschiedenwertiger Serienlinien ihre Kanalstrahlenbilder für verschiedene Werte des Kathodenfalles aufzunehmen.

Auf Grund der vorstehenden Überlegungen ist zu verstehen, daß hinsichtlich der Kanalstrahlenbilder ein-, zwei- und dreiwertiger Linien eine große Zahl von Einzelfällen für verschiedene Elemente und Versuchsbedingungen möglich ist. Es wäre verfehlt, ein einziges besonderes theoretisches Schema aufstellen und die mannigfaltigen Beobachtungen in es hineinpressen zu wollen. Die eben gegebenen allgemeinen Überlegungen werden genügen, die Besonderheiten von beobachteten Einzelfällen zu deuten.

Bereits vor mehreren Jahren hat der eine von uns (Stark) aus spektralanalytischen Beobachtungen¹⁾ an Quecksilberkanalstrahlen das Vorkommen von ein-, zwei- und dreiwertigen Linien im Spektrum des Quecksilbers gefolgert; durch neue erweiterte Beobachtungen sind diese Folgerungen, wie an späterer Stelle mitgeteilt werden wird, bestätigt worden. Außer dem Quecksilber haben wir nun in dem Aluminium ein zweites Beispiel für das Vorkommen von ein-, zwei- und dreiwertigen Serienlinien in dem Spektrum eines chemischen Elementes aufgefunden. Im folgenden teilen wir die auf diesen Punkt bezüglichen Resultate unserer Beobachtungen an Aluminiumkanalstrahlen mit; weitere Resultate über Aluminium, welche die hier gewonnenen bestätigen und noch in anderer Hinsicht interessant sind, wird der eine von uns (Künzer) an anderer Stelle mitteilen.

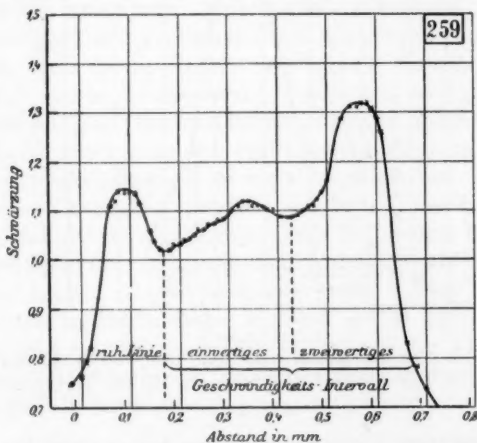
Der von uns bei den vorliegenden Beobachtungen benutzte Spektrograph war derselbe, welcher zu der erwähnten Untersuchung²⁾ der Heliumkanalstrahlen benutzt worden war. Es war lediglich das als Kameraobjektiv benutzte Zeiss-Tessar von 21 cm Brennweite durch ein Tessar von 30 cm Brennweite und 1:3,5 Öffnungsverhältnis ersetzt. Die Form und Größe der Kanalstrahlenröhren war ebenfalls dieselbe wie früher. Das Aluminium wurde zum Auftreten in den Kanalstrahlen erstens dadurch gebracht, daß in einem Seitenrohr in der Nähe der Anode AlCl_3 etwas erwärmt wurde. Zweitens trat es in beträchtlicher Menge dann in den Kanalstrahlen auf,

1) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 21. p. 462. 1906.

2) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

wenn HgCl_2 in der Nähe der Anode in der Röhre sich befand. Die Strömung durch HgCl_2 machte offenbar Cl aus dieser Verbindung frei, und das aus der Vereinigung von Al der Anode und Cl entstehende AlCl_3 ging dann durch Erwärmung, wie im ersten Fall, in den Gasraum über. Zur Herstellung eines konstanten Kathodenfalles von 7600—8200 Volt benutzten wir wieder eine Hochspannungsdynamo und eine Batterie; 10000—30000 Volt Kathodenfall machten wir mit Hilfe eines großen Induktoriums unter Vorschaltung einer Ventiltröhre vor die Kanalstrahlenröhre.

§ 2. *Ein- und zweiwertige Al-Linien.* — In Fig. 1 und Fig. 2 sind für die Linien $\text{Al } \lambda 3961,7 \text{ \AA.}$ und $\text{Al } \lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ die bei



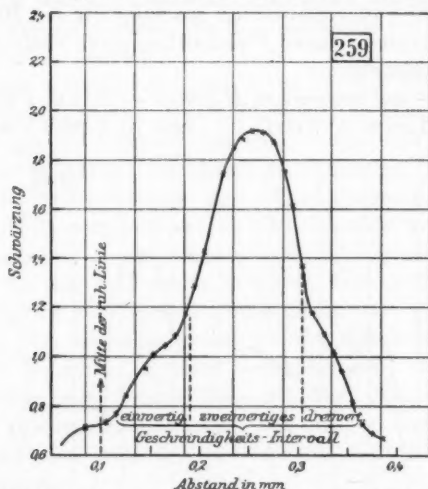
$\lambda 3961,7 \text{ \AA.}$ (einwertig). Kathodenfall 8000 Volt (4 Stunden).
Dispersion 1 : 5,8 mm : \AA. Al-Strahlen in H_2 , Cl_2 , HgCl_2 , AlCl_3 .

Fig. 1.

einem Kathodenfall von 8000 Volt erhaltenen Kanalstrahlenbilder dargestellt. Die Linie $\text{Al } \lambda 3944,22 \text{ \AA.}$, welche mit $\text{Al } \lambda 3961,7 \text{ \AA.}$ zusammen ein Duplet¹⁾ einer zweiten Nebenserie bildet, zeigt das gleiche Bild wie $\lambda 3961,7 \text{ \AA.}$ Beim Ver-

1) Für dieses Duplet hat der eine von uns bereits früher (J. Stark, Ann. d. Phys. 26. p. 822. 1908) gelegentlich einer Untersuchung über die Kanalstrahlen in Sauerstoff eine bewegte Intensität beobachtet.

gleich der zwei Figuren hat man die Verschiedenheit der Dispersionen bei den zwei Linien zu beachten. Von einer Umrechnung und Umzeichnung der Kurven von der Abstands- in die Geschwindigkeitsabszisse haben wir abgesehen, weil aus photographischen Gründen die Schwärzungen hierbei nicht un- geändert bleiben dürften. Die Singularitäten der Verteilungs- kurven der bewegten Intensität treten auch in den beobachteten



λ 4663,5 Å. (zweiwertig). Kathodenfall 8000 Volt (4 Stunden).
Dispersion 1 : 18,5 mm : Å. Al-Strahlen in H_2 , Cl_2 , $HgCl_2$, $AlCl_3$.

Fig. 2.

Schwärzungskurven deutlich hervor und lassen einen Vergleich der Linienbilder zu.

Die Linie λ 3961,7 Å. zeigt in der Verteilungskurve ihrer bewegten Intensität zwei Maxima und demgemäß zwei Geschwindigkeitsintervalle, die Linie λ 4663,5 Å. zwei Wendepunkte und demgemäß durch sie getrennt drei Geschwindigkeitsintervalle. Die zweiwertigen Geschwindigkeitsintervalle der zwei Linien entsprechen angenähert einander. Rechnet man nämlich die Abstände der maximalen Schwärzungen von den ruhenden Linien in Geschwindigkeiten um

$$\left(v = \frac{\Delta \lambda}{\text{Dispersion} \times \lambda} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1} \right),$$

so erhält man für λ 3961,7 Å. eine Geschwindigkeit von $0,9 \cdot 10^7$ cm sec⁻¹, für λ 4663,5 Å. eine Geschwindigkeit von $1 \cdot 10^7$ cm sec⁻¹.

Die Eigenheiten der zwei betrachteten Kanalstrahlenbilder lassen sich am besten in folgender Weise¹⁾ erklären. Die Linie λ 3961,7 Å. ist eine einwertige Linie, hat also ein positiv einwertiges Al-Atomion als Träger; die Linie λ 4663,5 Å. ist zweiwertig und hat demnach ein positiv zweiwertiges Atomion als Träger. Zwischen den ein- und zweiwertigen Al-Ionen bildet sich bei 8000 Volt Kathodenfall in dem Kanalstrahlenbündel ein Gleichgewicht aus, indem ursprünglich einwertige Ionen von einwertiger Geschwindigkeit durch Stoßionisierung zweiwertig, ursprünglich zweiwertige Ionen von zweiwertiger Geschwindigkeit durch Elektronisierung einwertig werden. Aus diesem Grunde zeigt sowohl die einwertige Linie λ 3961,7 Å. wie die zweiwertige λ 4663,5 Å. bewegte Intensität im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall; andererseits weist sowohl die zweiwertige wie die einwertige Linie im einwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität auf. Ein zu erwartender Unterschied zwischen den zwei Linien besteht indes darin, daß für die zweiwertige Linie die bewegte Intensität im zweiwertigen Intervall sehr viel größer ist als für die einwertige Linie. Daraus, daß bei beiden Linien die bewegte Intensität im zweiwertigen Intervall größer als diejenige im einwertigen ist, läßt sich folgern, daß vor der Kathode mehr zweiwertige Al-Ionen als einwertige gebildet wurden und den Kathodenfall durchliefen.

1) Die Erklärung, daß das erste Geschwindigkeitsintervall einem positiv einwertigen zweiatomigen Al-Molekül, das zweite Intervall einem positiv einwertigen einatomigen Al-Molekül entspricht, wird durch folgendes Verhältnis ausgeschlossen. Der größte Abstand der bewegten Intensität von der Mitte der ruhenden Linie in Fig. 1 ergibt eine Geschwindigkeit der Emissionsträger von $2,8 \cdot 10^7$ cm sec⁻¹. Selbst wenn man indes ein einwertiges Al-Atom den ganzen Kathodenfall von 8000 Volt frei mit positiver Ladung durchlaufen ließe, berechnet sich für es nur eine Geschwindigkeit $2,2 \cdot 10^7$ cm sec⁻¹. Noch größer würde die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung ($2,2 \cdot 10^7$ bzw. $3,2 \cdot 10^7$ cm sec⁻¹) werden, wenn man die Verhältnisse bei der Linie λ 4663,5 Å. durch die Annahme von ein-, zwei- und dreiatomigen Al-Molekülen mit je einer positiven Elementarladung erklären wollte.

Ein weiterer Unterschied zwischen der ein- und der zweiwertigen Linie besteht gemäß den zwei Figuren darin, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei der zweiwertigen Linie auch noch in einem dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall eine beträchtliche bewegte Intensität auftritt, während sie bei der einwertigen Linie fehlt oder wenigstens nicht wahrnehmbar ist. Aus diesem Teil des Bildes der zweiwertigen Linie ist zunächst zu folgern, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen in dem Kanalstrahlenbündel neben ein- und zweiwertigen Al-Ionen auch noch dreiwertige Al-Ionen vor der Kathode gebildet wurden und als solche den Kathodenfall durchliefen; hinter der Kathode gingen sie in zweiwertige Ionen durch Elektronisierung über und konnten die zweiwertige Linie im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall mit Licht füllen. Daß diese Ionen zum Teil nicht auch einwertig wurden und für die einwertige Linie in dem dreiwertigen Intervall merkbare bewegte Intensität lieferten, erklärt sich ungezwungen daraus, daß bei der großen dreiwertigen Geschwindigkeit nur sehr wenige Ionen, falls sie einwertig geworden waren, bei einem lichterregenden Stoß einfach geladen bleiben konnten, sondern hierbei in den meisten Fällen wieder durch Stoßionisierung in zwei- oder dreiwertige Ionen übergingen. Für die Beobachtung einer geringen bewegten Intensität im dreiwertigen Intervall war zudem bei λ 3961,7 Å. die Dispersion ungünstig groß. Bei Anwendung einer kleineren Dispersion und geeigneten Versuchsbedingungen mag es wohl gelingen, auch bei einer einwertigen Dupletserienlinie des Aluminiums im dreiwertigen Intervall eine schwache bewegte Intensität nachzuweisen.

Die Einführung dreiwertiger Al-Ionen zur Erklärung des dreiwertigen Intervalls im Bild der zweiwertigen Al-Linie λ 4663,5 Å. legt uns die Pflicht auf, nach Linien der positiv dreiwertigen Al-Atomionen zu suchen. Auf dem Spektrogramm [259] treten außer den Al-Linien λ 4663,5, λ 3961,7 und λ 3944,2 Å. keine weiteren intensiven Al-Linien auf. Entweder kommen also, so mußten wir schließen, in dem Leistungsbereich unseres Spektrographen 5000 — 3950 Å. keine dreiwertigen Al-Linien vor oder, wenn sie vorkommen, dann können sie bei 8000 Volt Kathodenfall keine oder nur eine sehr ge-

ringe bewegte Intensität besitzen. Daß das letztere der Fall sei, machte der Umstand wahrscheinlich, daß Aluminium im Funkenspektrum in jenem Spektralbereich drei ziemlich intensive Linien¹⁾ besitzt, nämlich λ 4529,7, λ 4513,0 und λ 4480,0 Å. Aus diesem Grunde machten wir mit Absicht und Überlegung mehrere Al-Kanalstrahltaufnahmen für einen höheren Kathodenfall als 8000 Volt.

§ 3. *Dreiwertige Al-Linien.* — Fig. 3 zeigt das Kanalstrahlenbild der dreiwertigen Linie²⁾ λ 4480,0 Å., Fig. 4 dasjenige der einwertigen λ 3961,7 Å., Fig. 5 dasjenige der zweiwertigen Linie λ 4663,5 Å. für einen größeren Kathodenfall. Das gleiche Verhalten wie λ 4480,0 Å.-Linie zeigen in der Hauptsache die Linien λ 4529,7 und λ 4513,0 Å.; indes sehen wir von der Mitteilung der Bilder dieser Linien ab, da λ 4513,0 Å. weniger intensiv als λ 4480,0 Å. ist und da in das erste Geschwindigkeitsintervall der Linie λ 4529,7 Å. störend eine Cl-Linie fällt.

Ehe wir zum Vergleich der Bilder der drei Linien übergehen, ist für die einwertige Linie λ 3961,7 Å. eine Eigenheit aus der Diskussion auszuschneiden. Wie die Fig. 4 erkennen läßt, ist an die ruhende Linie in einem schmalen Geschwindigkeitsintervall eine beträchtliche bewegte Intensität angeklebt. Wie der eine von uns (Stark) auf Grund eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials zeigen wird, wird diese bewegte Intensität nicht von einem bewegten Kanalstrahlenion an diesem selbst durch Stoß erzeugt (gewöhnliche bewegte Intensität, bewegte Intensität erster Art, „selbstbewegte“ Intensität), sondern sie kommt an einem Atom zur Emission, welches von einem Kanalstrahlenteilchen durch Stoß eine gewisse Bewegungsgröße übertragen erhält und gleichzeitig zur Lichtemission angeregt wird (bewegte Intensität zweiter Art³⁾, „fremdbewegte“ Intensität).

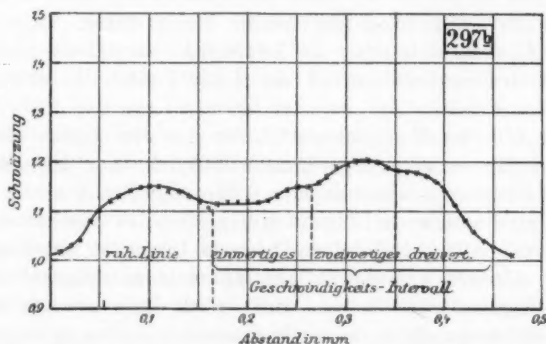
Fig. 3 läßt für die dreiwertige Linie deutlich das zwei- und dreiwertige Geschwindigkeitsintervall erkennen, die be-

1) Wellenlängen nach F. Exner u. E. Haschek, Tabellen der Funkenlinien, Wien 1902.

2) Die Breite der ruhenden Linie in Fig. 3 legt die Vermutung nahe, daß sie aus zwei nahe beieinander liegenden Linien besteht.

3) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 108. 1913.

wegte Intensität im einwertigen Intervall ist dagegen nur gering. Die Linie $\lambda 4480,0 \text{ \AA}$. läßt sich gemäß dem Vorstehenden als dreiwertige Linie auffassen. Hierfür spricht auch der Umstand, daß die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall fast ebenso groß wie diejenige im zweiwertigen Intervall ist, ein Verhältnis, das bei der zweiwertigen Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA}$. für einen kleineren Kathodenfall nicht besteht. Bei einem Kathodenfall von 10000—15000 Volt entstehen darum positiv dreiwertige Al-Kanalstrahlen einerseits in beträchtlicher Zahl und vermögen andererseits bei großer Geschwindigkeit in merkbarer Zahl im Kanalstrahlenbündel hinter der Kathode ihre dreifache positive Ladung beizubehalten. Neben ihnen bilden



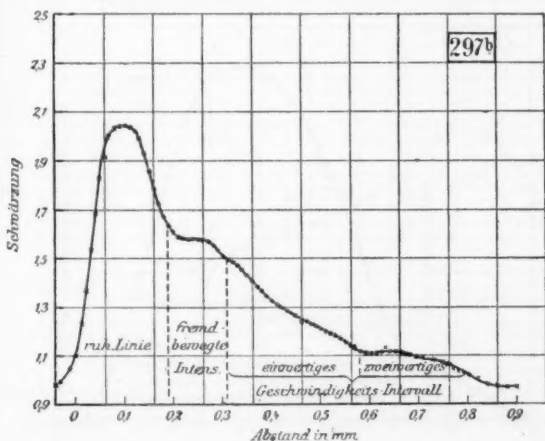
$\lambda 4480,0 \text{ \AA}$. (dreiwertig). Kathodenfall 10000—15000 Volt (1,5 Stunden). Dispersion 1 : 14,5 mm : \AA . Al-Strahlen in AlCl_3 und H_2 .

Fig. 8.

sich im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall andere zahlreiche dreiwertige Al-Ionen durch Stoßionisierung aus ursprünglich zweiwertigen Al-Kanalstrahlionen. Endlich treten noch im einwertigen Geschwindigkeitsintervall dreiwertige Al-Ionen in merkbarer Zahl auf; sie sind durch zweifache Stoßionisierung aus ursprünglich einwertigen Al-Ionen entstanden.

Mit dieser Deutung haben wir bereits wieder einen Teil des Gleichgewichts zwischen ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen in den Al-Kanalstrahlen unter den gegebenen Versuchsbedingungen zergliedert. Es gilt auch für das Bild der ein-

wertigen Linie in Fig. 4. In ihm überwiegt die bewegte Intensität in dem einwertigen Geschwindigkeitsintervall von seiten ursprünglich einwertiger Al-Kanalstrahlen. Aber sie ist, wie ein Vergleich mit Fig. 1 lehrt, im Verhältnis zur ruhenden Intensität nicht mehr so groß wie bei kleinerem Kathodenfall; dies mag sich daraus erklären, daß bei der größeren Geschwindigkeit nicht mehr so viele ursprünglich einwertige Ionen einwertig bleiben können, sich vielmehr durch Stoßionisierung in zwei- und dreiwertige Ionen verwandeln. Das gleiche gilt für die sekundär einwertigen Al-Ionen, welche sich durch

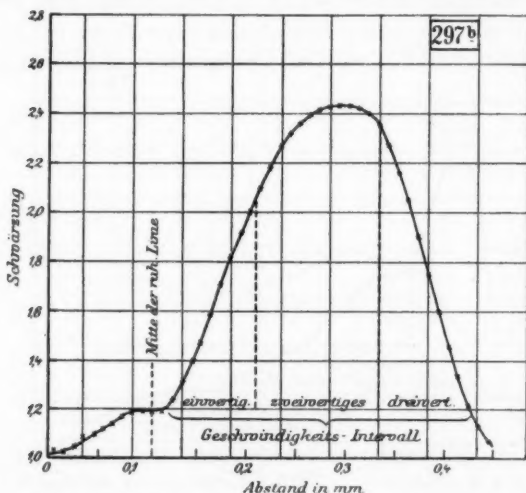


λ 3961,7 Å. (einwertig). Kathodenfall 10000—15000 Volt (1,5 Stunden). Dispersion 1 : 5,8 mm : Å. Al-Strahlen in AlCl_3 und H_2 .

Fig. 4.

Elektronisierung aus ursprünglich zweiwertigen Kanalstrahlen gebildet haben; es ist nämlich die bewegte Intensität im zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall bei den gegebenen Bedingungen in Fig. 4 nur klein, kleiner als diejenige im einwertigen Intervall in umgekehrtem Verhältnis zu dem Fall in Fig. 1. Daß darum bei der einwertigen Linie für den großen Kathodenfall die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall fehlt, kann noch weniger auffallen als im Falle der Fig. 1.

Dagegen ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen für eine zweiwertige Linie in allen drei Geschwindigkeitsintervallen eine beträchtliche bewegte Intensität zu erwarten. Einmal sind nämlich im zweiwertigen Intervall zahlreiche ursprünglich zweiwertige Ionen vorhanden, wie schon aus Fig. 3 sich folgern läßt. Sodann sind zahlreiche ursprünglich einwertige Ionen durch Stoßionisierung in zweiwertige übergegangen und vermögen als solche das einwertige Geschwindigkeitsintervall der zweiwertigen Linien $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ mit Intensität zu füllen.

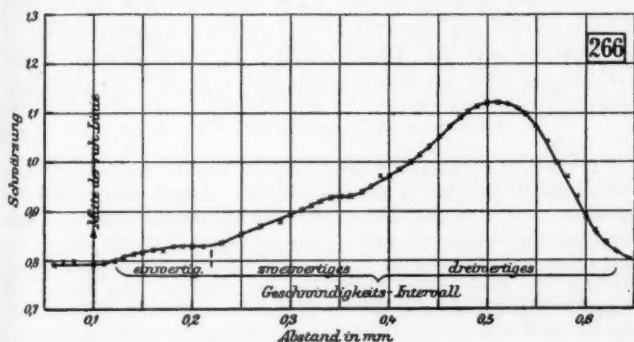


$\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ (zweiwertig). Kathodenfall 10 000—15 000 Volt (1,5 Stunden).
Dispersion 1 : 18,5 mm : \AA. Al-Strahlen in AlCl_3 und H_2 .

Fig. 5.

Endlich sind gemäß Fig. 3 zahlreiche dreiwertige Al-Ionen vor der Kathode beschleunigt worden; wir dürfen darum im Verhältnis zur Fig. 2 eine gesteigerte Intensität im dreiwertigen Intervall der zweiwertigen Linie erwarten. In Wirklichkeit sind gemäß Fig. 5 die drei Intervalle der zweiwertigen Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ mit Intensität gefüllt, und zwar das erste und dritte so viel stärker als in Fig. 2, daß die Wendepunkte aus der Schwärzungskurve verschwunden sind.

Ist die vorstehende Deutung der Fig. 5 richtig, so dürfen wir für einen noch größeren Kathodenfall folgende Verhältnisse erwarten. Es werden dreiwertige Al-Kanalstrahlionen in noch größerer Zahl im Verhältnis zu den ein- und zweiwertigen vor der Kathode gebildet und beschleunigt werden; infolge einer einmaligen Elektronisierung hinter der Kathode werden darum zahlreiche zweiwertige Al-Ionen im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall auftreten, so daß eine zweiwertige Linie im dreiwertigen Intervall eine größere Intensität als im zweiwertigen gewinnen mag. Dies ist nach Fig. 6 der Fall; sie ist für einen Kathodenfall von 20 000—30 000 Volt in einer



λ 4663,5 Å. (zweiwertig). Kathodenfall 20 000—30 000 Volt (4 Stunden).
Dispersion 1 : 18,5 mm : Å. Al-Strahlen in HgCl_2 (4 Stunden).

Fig. 6.

HgCl_2 -Atmosphäre erhalten worden. Die Intensität im einwertigen Intervall ist unter diesen Bedingungen sehr gering; diejenige im dreiwertigen überwiegt beträchtlich die Intensität im zweiwertigen Intervall. Dieselbe Platte [266], von welcher Fig. 6 abgenommen ist, zeigt für die einwertige Linie λ 3961,7 Å. selbst im ersten Intervall nur eine sehr geringe Intensität; die dreiwertige Linie λ 4480,0 Å. zeigt nur in großem Abstand von der ruhenden Linie bewegte Intensität. Sie ist indes, wie ja bereits die viel intensivere Linie λ 4663,5 Å. im Verhältnis zu [297b], zu schwach exponiert, als daß ihre Photometrierung sich lohnte.

§ 4. *Resultate.* — Aluminium vermag in den Kanalstrahlen ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomionen vor der Kathode des Glimmstromes zu bilden und demnach Kanalstrahlen in drei Geschwindigkeitsintervallen zu liefern. Bei einem Kathodenfall von weniger als ungefähr 8000 Volt überwiegen in dem Kanalstrahlenbündel hinter der Kathode die ein- und zweiwertigen Al-Ionen an Zahl die dreiwertigen; oberhalb eines Kathodenfalles von 8000 Volt vermögen sich indes auch die dreiwertigen Al-Ionen in merkbarer Zahl im Kanalstrahlenbündel zu halten.

Die ein-, zwei- und dreiwertigen Al-Ionen sind die Träger verschiedener Linienpektren. Zum Spektrum des einwertigen Al-Ions gehört das Duplet $\lambda 3961,7-3944,2 \text{ \AA.}$, zum Spektrum des zweiwertigen die Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$, zum Spektrum des dreiwertigen Ions gehören die Linien¹⁾ $\lambda 4529,7$, $\lambda 4513,0$ und $\lambda 4480,0 \text{ \AA.}$

1) Nach der üblichen Gruppierung in Bogen- und Funkenlinien gehören die Al-Duplets zu dem Bogen-, die übrigen oben genannten Linien zu dem Funkenspektrum. In Übereinstimmung mit den Ausführungen des einen von uns (J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 102. 1913) haben sich demnach im Falle des Aluminiums die Bogenlinien als einwertig, die Funkenlinien als höherwertig erwiesen. Mit der so gewonnenen Charakterisierung der Al-Linien ist auch folgende Beobachtung des einen von uns (G. Wendt) im Einklang. In schwachem Glimmstrom durch AlCl_3 (positive Säule) erscheint im sichtbaren Al-Spektrum nur das obige Al-Duplet, im oszillatorischen Funken zwischen Al-Elektroden in Luft erscheint stark die zweiwertige Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$, schwächer das Duplet und die Gruppe der dreiwertigen Linien, beim Funken in Wasserstoff fehlt auf der Aufnahme mit dem hier benutzten Spektrographen das Duplet, dagegen ist sehr stark die Gruppe der dreiwertigen Linien, sehr viel schwächer als sie die zweiwertige Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ Es mag hier noch bemerkt werden, daß im Funken in Wasserstoff die dreiwertigen Linien im Verhältnis zu der zweiwertigen Linie $\lambda 4663,5 \text{ \AA.}$ stark verbreitert erscheinen.

Zweiter Teil.

Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Argons in den Kanalstrahlen¹⁾;

von J. Stark und H. Kirschbaum.

§ 5. *Einleitung.* — Helium²⁾ bildet in den Kanalstrahlen ein- und zweiwertige positive Atomionen; jede der zwei Ionenarten besitzt ein ihr eigentümliches Spektrum. Es erschien wichtig zu prüfen, ob auch andere Edelgase dieses Verhalten in den Kanalstrahlen zeigen; insbesondere erhob sich die Frage, ob ein Element der Edelgasreihe, das ein größeres Atomgewicht als Helium besitzt, nicht bloß ein und zwei Elektronen, sondern vielleicht drei durch Ionisierung zu verlieren vermag und demgemäß ein-, zwei- und dreiwertige Linien besitzt.

Für eine Untersuchung mit solchen Zielen empfahl sich von vornherein Argon. Dieses Element erscheint nämlich deswegen in spektralanalytischer Hinsicht merkwürdig, weil es, wie zuerst W. Crookes³⁾ fand, zwei verschiedene Linienspektren besitzt. Bei kleiner Dichte bringt nämlich der Glimmstrom durch Argon in seiner positiven Säule ein Linienspektrum zur Emission, dessen Gesamtfarbe rot ist; bei großer Stromdichte dagegen, wie sie durch Vorschaltung einer kurzen Funkenstrecke vor die Argonröhre und Parallelschaltung einer Kapazität in der dadurch bedingten oszillatorischen Entladung erhalten wird, erscheint in der positiven Säule ein anderes Linienspektrum, dessen Gesamtfarbe blau ist. Es lassen sich die Versuchsbedingungen ziemlich leicht so wählen, daß im roten Spektrum selbst die stärksten Linien des blauen Spektrums nur eben angedeutet sind und daß umgekehrt selbst die stärksten Linien des roten Spektrums im blauen kaum merkbar werden.

1) Aus den Berichten der Münch. Akad. p. 331. 1913.

2) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

3) W. Crookes, Zeitschr. f. physik. Chem. 16. p. 369. 1895.

Die Darstellung des Argons nahmen wir nach dem einfachen Verfahren vor, daß der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ beschrieben hat. Wir untersuchten die Kanalstrahlenbilder der Argonlinien erstens für den Fall, daß Argonstrahlen in Argon verliefen, zweitens für den Fall, daß sie überwiegend in Helium verliefen. Das erste erreichten wir, indem wir zur Füllung der Kanalstrahlenröhre reines Argon verwandten, das zweite, indem wir dem Helium²⁾ in der Röhre eine relativ sehr kleine Menge Argon beimischten. Die Untersuchung der Ar-Strahlen in He hatte den Zweck, klar gezeichnete Kanalstrahlenbilder der Argonlinien zu liefern, da sie, wie wir an anderer Stelle³⁾ darlegten, unter diesen Bedingungen nur wenig durch die Zerstreuung der Kanalstrahlen verwischt werden.

Die Einrichtung und der Betrieb der Kanalstrahlenröhre waren dieselben, wie wir sie in unserer Untersuchung über das Helium ausführlich beschrieben haben. Auch verwandten wir denselben Spektrographen wie früher; es war lediglich das als Kameraobjektiv verwendete Zeiss-Tessar von 21 cm Brennweite durch ein Tessar von 30 cm Brennweite und gleichem Öffnungsverhältnis ersetzt.

Bei der vorliegenden Untersuchung kam es uns natürlich nicht auf eine genaue Bestimmung der Wellenlänge der Argonlinien, sondern nur auf die Untersuchung ihrer Kanalstrahlenbilder an. Wir benutzten aus diesem Grunde im folgenden die von J. M. Eder und E. Valenta⁴⁾ angegebenen Wellenlängen. Nur in folgenden wichtigen Punkten mußten wir in dem von uns genauer untersuchten Bezirk ihre Angaben verbessern. Diese Autoren verzeichnen bei $\lambda 4266 \text{ \AA.}$ nur eine einzige

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 497. 1913.

2) Das von uns verwandte Helium hatte in dankenswerter Weise Hr. Dr. A. Fischer (Aachen) nach dem an anderem Orte beschriebenen Verfahren (J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, l. c. p. 514) dargestellt.

3) J. Stark u. H. Kirschbaum, Physik. Zeitsch. 14. p. 433. 1913.

4) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 64. 1896; Beiträge z. Photochemie, Wien. 1904. I. 220. Die Angaben von H. Kayser (Berl. Ber. p. 551. 1896) verdienen nicht das gleiche Vertrauen, da dieser Autor, wie Rydberg (Astrophys. Journ. 6. p. 338. 1897) gezeigt hat, Geister und Quecksilberlinien in sein Verzeichnis von Argonlinien aufgenommen hat.

Wellenlänge ($\lambda 4266,44 \text{ \AA}$.) und führen sie sowohl im roten wie im blauen Spektrum. Nach unseren Aufnahmen liegen hier zwei Linien, die eine $\lambda 4266,65 \text{ \AA}$. gehört zum blauen, die andere $\lambda 4266,40 \text{ \AA}$. zum roten Spektrum. Ferner erscheint in unserem blauen Spektrum bei $\lambda 4182,50 \text{ \AA}$. eine Linie, im roten Spektrum bei $\lambda 4182,03 \text{ \AA}$., während Eder und Valenta bei $\lambda 4182,03 \text{ \AA}$. nur eine rote Linie verzeichnen. Während wir auf Grund unserer Kanalstrahlenspektrogramme es als erwiesen betrachten dürfen, daß bei $\lambda 4266 \text{ \AA}$. eine „rote“ und eine „blaue“ Linie dicht beisammen liegen, ist es möglich, daß die von uns bei $\lambda 4182,50 \text{ \AA}$. beobachtete Linie nicht dem Spektrum des Argons angehört.

Wie es uns auf eine Neubestimmung von Wellenlängen außer in vorstehenden Punkten nicht ankam, so haben wir auch darauf verzichtet, alle auf unseren Spektrogrammen auftretenden Linien, deren Kanalstrahlenbild bewegte Intensität aufweist, hier zu verzeichnen. Es sind dies ungefähr 140 Linien. Wir haben uns vielmehr auf eine sorgfältige Auswahl von solchen Linien beschränkt, über deren Kanalstrahlenbilder wir zuverlässige Aussagen machen können. Für die Photometrierung schieden darum alle oberhalb $\lambda 4310 \text{ \AA}$. liegenden Linien aus, da in diesem spektralen Gebiet die Dispersion unseres Spektrographen für Argon nicht ausreichend ist. Auch sei bemerkt, daß alle hier mitgeteilten Linienbilder von denselben zwei Spektrogrammen abgenommen sind, nämlich für die Ar-Strahlen in Ar vom Spektrogramm [246] (Expositionszeit 2,5 Stunden) und für die Ar-Strahlen in He vom Spektrogramm [248] (Expositionszeit 4,75 Stunden).

Endlich ist hier noch darauf hinzuweisen, daß E. Dorn¹⁾ bereits nachstehende, vorläufige Mitteilung über die bewegte Intensität von Argonlinien (Dopplereffekt in Kanalstrahlen) veröffentlichte. „Bei Argon fand ich den Dopplereffekt für etwa 20 Linien sicher, für 10 weitere als wahrscheinlich. Merkwürdig ist, daß keine dieser Linien im „roten“ Argonspektrum eine erhebliche Lichtstärke besitzt, z. B. zeigt $4266,4$ den Dopplereffekt nicht, obwohl die Intensität auch im „blauen“ Spektrum ziemlich bedeutend ist.“

1) E. Dorn, Physik. Zeitschr. 8. p. 589. 1907.

§ 6. Die einwertigen Linien des Argons. — In Fig. 7 und Fig. 8 sind die Kanalstrahlenbilder zweier Vertreter der „roten“ Argonlinien dargestellt, nämlich der Linien $\lambda 4259,50 \text{ \AA}$ und $\lambda 4158,65 \text{ \AA}$. Fassen wir zunächst die Linienbilder der Ar-Kanalstrahlen in He ins Auge, die nicht durch die Zerstreuung gestört sind. Es fällt an ihnen auf, daß die ruhenden Intensitäten im Verhältnis zu den bewegten Intensitäten

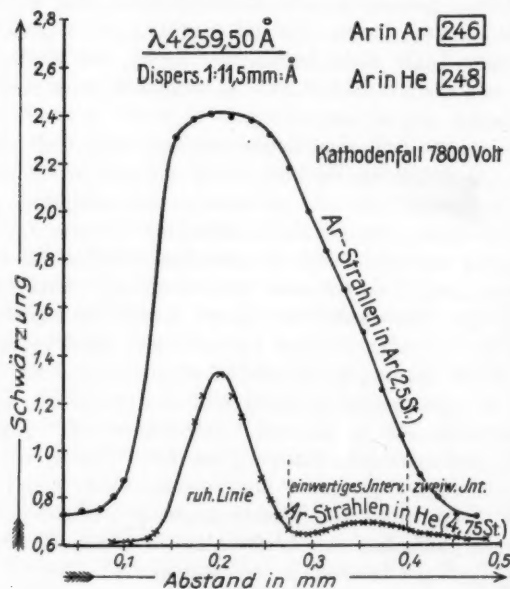


Fig. 7.

sehr groß sind. Die bewegte Intensität zeigt bei beiden Linien in einem ersten Geschwindigkeitsintervall ein deutliches Maximum, dagegen ist sie in einem zweiten Intervall so gering, daß man an dessen Vorhandensein zweifeln könnte.

Diese Züge der zwei Kanalstrahlenbilder erklären sich zwanglos durch die Annahme, daß die Träger der zwei „roten“ Linien positiv einwertige Atomionen sind. Die bewegte Intensität im ersten Intervall ist solchen Argonionen zuzuordnen, welche einwertig den Kathodenfall durchlaufen und auch hinter

der Kathode die „roten“ Linien im einwertigen Zustand emittiert haben. Die geringe bewegte Intensität im zweiten Intervall wurde von solchen Atomionen emittiert, welche zweiwertig den Kathodenfall durchlaufen und darum eine zweiwertige Geschwindigkeit angenommen haben, dann aber hinter der Kathode durch Elektronisierung einwertig wurden und wenigstens zu einem kleinen Teil in diesem Ladungszustand

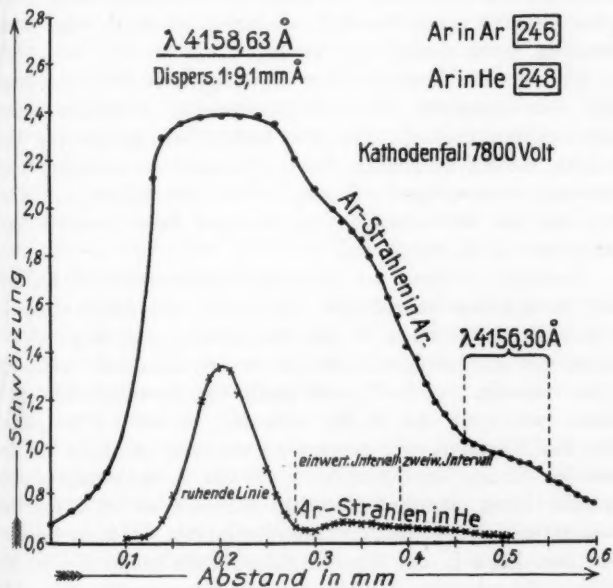


Fig. 8.

verblieben, als sie bei einem schwachen Zusammenstoß mit einem He-Atom einwertige Linien emittierten.

Die bewegte Intensität ist im ersten Intervall und aus demselben Grunde noch mehr in dem zweiten Intervall deswegen so klein, weil die meisten aus dem Kathodenfall kommenden, ursprünglich einwertigen Ionen hinter der Kathode durch Stoßionisierung in zweiwertige Ionen übergehen und dann als solche nicht mehr einwertige Linien emittieren können und weil die ursprünglich zweiwertigen Ionen, welche durch

Elektronisierung einwertig geworden sind, bei einem Zusammenstoß zum größten Teil wieder zweiwertig durch Stoßionisierung werden, da infolge der größeren Geschwindigkeit die Chance für die Stoßionisierung größer ist. Aus dem gleichen Grunde könnte eine einwertige Linie im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall keine merkbare Intensität gewinnen, da die ursprünglich dreiwertigen Ionen, die durch zweifache Elektronisierung einwertig geworden sind, bei einem Zusammenstoß dank ihrer großen Geschwindigkeit sofort wieder zweiwertig oder sogar dreiwertig durch Ionisierung werden.

Die ruhende Intensität der einwertigen Argonlinien zeigt unter den gewählten Versuchsbedingungen deswegen einen relativ großen Betrag, weil die zahlreichen langsamen He-Strahlen, welche im Helium den Ar-Strahlen beigemischt sind, überwiegend einwertige Ar-Ionen durch Stoßionisierung schaffen, wenn sie auf die neutralen, in geringer Zahl dem He beigemischten Ar-Atome stoßen.

Nunmehr können wir zu dem Vergleich der Bilder der zwei betrachteten einwertigen Linien für die Ar-Strahlen in Ar und die Ar-Strahlen in He übergehen. Man bemerkt zunächst, daß die bewegte Intensität der Ar-Strahlen, wenn sie in Ar verlaufen, nicht für so große Geschwindigkeiten vorkommt, als wenn sie in He verlaufen; ferner ist in jenem Falle das Maximum der bewegten Intensität so dicht an die ruhenden Linien herangerückt, daß das Intensitätsminimum zwischen ihnen verschwunden ist, während es im Falle der Ar-Strahlen in He deutlich ausgebildet ist. Doch bringen diese zwei Züge in den Kanalstrahlenbildern nichts Neues; sie erklären sich aus der Zerstreuung der Kanalstrahlen, wie wir an anderer Stelle¹⁾ ausführlich dargelegt haben.

Indes ein anderer Zug ist neu; er wird zwar an anderer Stelle von dem einen von uns (Stark) ausführlich besprochen werden, doch muß der Vollständigkeit halber bereits hier kurz darauf hingewiesen werden. Beim Vergleich des Bildes der Ar-Strahlen in Ar mit demjenigen dieser Strahlen in He fällt nämlich auf, daß die bewegte Intensität in jenem Falle zwar bei kleineren Geschwindigkeiten auftritt, aber verglichen mit

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 433. 1913.

der ruhenden Intensität sehr viel größer ist als in diesem Falle. Und beim Vergleich einer einwertigen mit einer zweiwertigen Linie, etwa von Fig. 7 mit Fig. 9 und 10 ergibt sich, daß die Ar-Strahlen in Ar einer einwertigen Linie fast ebensoviel bewegte Intensität wie einer zweiwertigen Linie verleihen, während die Ar-Strahlen in He weitaus die zweiwertigen Linien in der Erregung bewegter Intensität bevorzugen. Dieses Verhältnis erklärt sich in folgender Weise. Beim Verlauf in Ar werden Ar-Strahlen durch die Zusammenstöße mit den relativ schweren Ar-Atomen stark gebremst, sowohl die Strahlen mit drei- und zweiwertiger, wie diejenigen mit einwertiger Geschwindigkeit. Die verlangsamten zwei- und dreiwertigen Strahlen gehen durch Elektronisierung in großer Zahl in einwertige Ionen über und können dann in diesem Zustand in einwertigen Linien bewegte Intensität emittieren, da sie bei Zusammenstößen dank der Kleinheit ihrer Geschwindigkeit nicht wieder durch Ionisierung zum größten Teil zweiwertig werden.

Wir haben hier zwar nur für zwei Linien des roten Spektrums die Kanalstrahlenbilder mitgeteilt. Trotzdem aber oberhalb $\lambda 4310 \text{ \AA.}$ für die zwei- und dreiwertigen Ar-Linien die Dispersion unseres Spektrographen für eine genaue Analyse nicht ausreichend war, können wir für alle im Gebiet $\lambda 4000$ bis 5000 \AA. liegenden intensiven Linien des roten Ar-Spektrums mit Bestimmtheit erklären, daß sie hinsichtlich des Verhältnisses von ruhender und bewegter Intensität für die Ar-Strahlen in Ar und in He dasselbe Verhalten zeigen und sich in dieser Hinsicht so deutlich von den „blauen“ Linien abheben, daß über ihre Zusammengehörigkeit kein Zweifel bestehen kann. Es erscheint somit die Folgerung gesichert, daß alle Linien des roten Ar-Spektrums positiv einwertige Atomionen als Träger haben.

§ 7. *Zwei- und dreiwertige Linien des Argons.* — Ehe wir zur Zuordnung der „blauen“ Argonlinien zu Atomionen von bestimmter Wertigkeit übergehen, sei kurz auch bei ihnen auf die Beeinflussung der Verteilungskurve der bewegten Intensität durch die Zerstreuung der Kanalstrahlen hingewiesen. Der Vergleich der zwei Kurven in Fig. 9 und 10 läßt diese Beeinflussung in die Augen springen und der Vergleich der Kurven

für Ar-Strahlen in Ar in diesen Figuren mit den gleichnamigen Kurven in den Figg. 7 und 8 läßt erkennen, daß eine unterscheidende Charakteristik der „roten“ und „blauen“ Argonlinien in den Kanalstrahlen in Argon ein ziemlich unsicheres Unternehmen wäre. Hierfür kommen vielmehr nur die Verteilungskurven der bewegten Intensität für die Ar-Strahlen in He in Betracht; auf sie allein bezieht sich die nachstehende Besprechung.

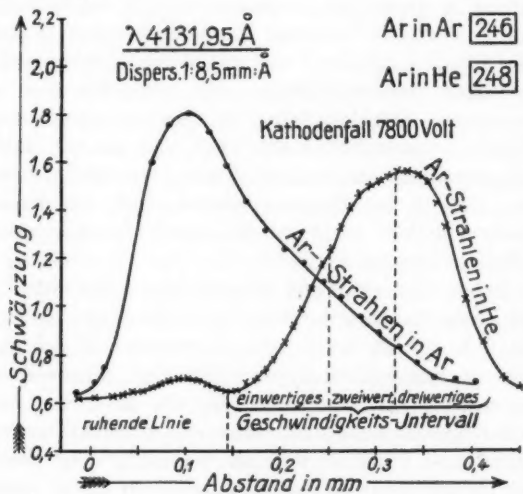


Fig. 9.

Die fünf Linien, deren Kanalstrahlenbilder in den Figg. 9 bis 13 dargestellt sind, gehören sämtlich dem „blauen“ Ar-Spektrum an. Sie stimmen in den wesentlichen Zügen alle miteinander überein. Ihre ruhende Intensität ist im Vergleich mit ihrer bewegten Intensität sehr klein, diese ist von jener deutlich durch ein Minimum getrennt. Die Verteilungskurve der bewegten Intensität zeigt bei allen vier Linien, wenn auch nicht gleich gut ausgebildet, zwei Wendepunkte, durch sie werden drei Intervalle der Geschwindigkeit unterschieden.

Ein Vergleich der Bilder dieser fünf „blauen“ Linien mit denjenigen der zwei „roten“ Linien in den Figg. 7 und 8 kann

keinen Zweifel daran übrig lassen, daß die blauen Linien positive Atomionen von anderer Wertigkeit als die roten zu Trägern haben. Würden die Verteilungskurven der „blauen“ Linien nur die zwei ersten Geschwindigkeitsintervalle aufweisen, wie es bei Helium der Fall ist, so wäre ohne weitere Diskussion nach Analogie zu schließen, daß das Argon in den Kanalstrahlen nur ein- und zweiwertige positive Atomionen

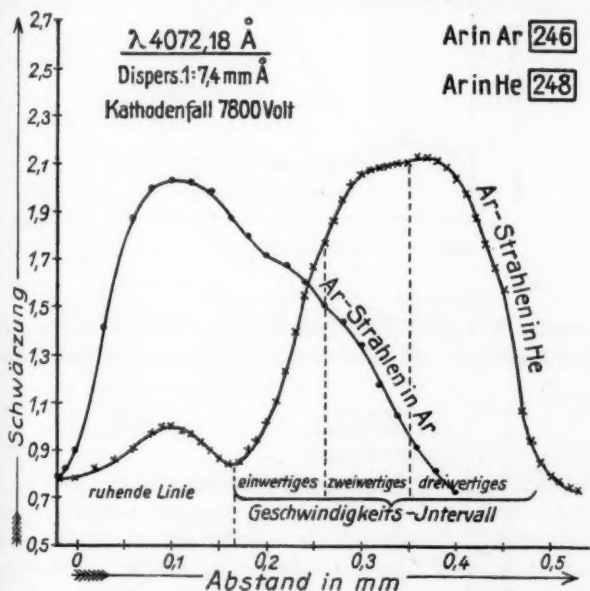


Fig. 10.

bildet und daß diese die blauen, jene die roten Ar-Linien zur Emission an sich bringen. So aber ist das Auftreten eines dritten Geschwindigkeitsintervalles neu und verlangt eine eingehende Besprechung.

Zunächst läßt sich aus dem Vorkommen von drei Geschwindigkeitsintervallen bei den fünf Ar-Linien schließen, daß Argon vor der Kathode des Glimmstromes ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomionen bildet und daß somit durch das elektrische Feld vor der Kathode positive Ar-Ionen in drei

Ladungsstufen beschleunigt und somit in drei Geschwindigkeitsintervallen hinter die Kathode geliefert werden. Ist dies der Fall, dann dürfen wir erwarten, daß außer zwei- auch noch

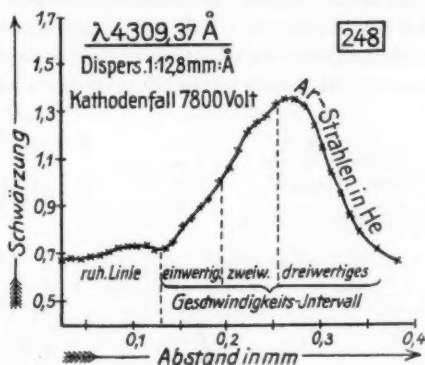


Fig. 11.

dreiwertige Ar-Linien hinter der Kathode bewegt zur Emission gebracht werden. Es müssen sich also dann auf den Kanal-

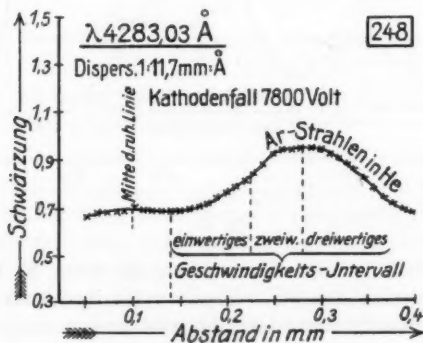


Fig. 12.

strahlen-Spektrogrammen neben den einwertigen Ar-Linien zwei weitere Gruppen von Ar-Linien feststellen lassen, deren Bilder in ähnlicher Weise von denjenigen der roten Linie verschieden sind, die aber auch wieder charakteristische Unterschiede vonein-

ander aufweisen. Aber die sichere Prüfung dieser Folgerung kann ein Zufall unmöglich machen. Es könnte nämlich die vermutete dritte Gruppe von Linien zufällig in dem Leistungsbereich des verwendeten Spektrographen durch keine intensive Linie vertreten sein.

Der Zufall hat es gefügt, daß in dem Leistungsbereich wenigstens eine intensive Linie vorkommt, deren Kanalstrahlenbild die für eine dreiwertige Ar-Linie zu erwartenden Züge

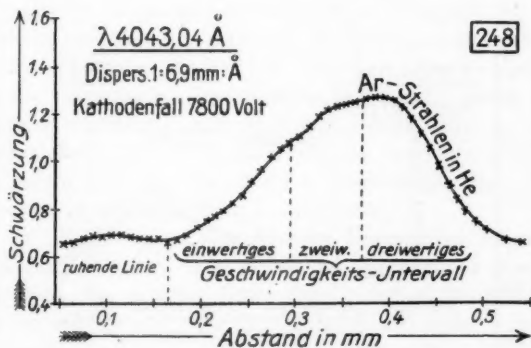


Fig. 13.

zeigt. Es ist die Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. Die Verteilungskurve ihrer bewegten Intensität ist in Fig. 14 dargestellt. Auf den ersten Blick freilich scheint sie durchaus mit derjenigen der zweiwertigen Linien übereinzustimmen. Indes hat man zu beachten, daß die Schwärzungen in Fig. 14 noch im Gebiet der Unterbelichtung oder dicht dabei liegen. Und hier entsprechen kleinen Schwärzungsdifferenzen sehr viel größere Intensitätsverhältnisse als im Gebiet der Normalbelichtung, wie sie für die Verteilungskurven in den Figg. 9, 10, 11 und 13 vorliegt. Beachtet man dies, so ergibt sich für die Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$, daß bei ihr die bewegte Intensität im dritten Intervall diejenige im zweiten Intervall beträchtlich überwiegt, während sie bei den Linien der Figg. 9, 10, 11 und 13 im dritten Intervall nur wenig größer als im zweiten ist. Und noch viel größer ist für $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. das Verhältnis der be-

Ladungsstufen beschleunigt und somit in drei Geschwindigkeitsintervallen hinter die Kathode geliefert werden. Ist dies der Fall, dann dürfen wir erwarten, daß außer zwei- auch noch

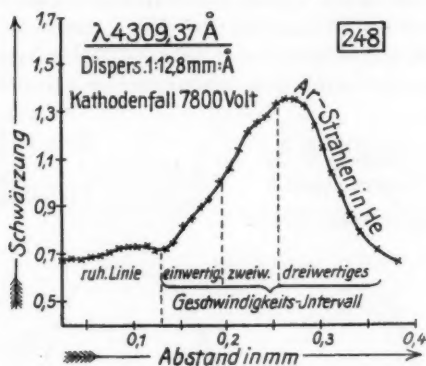


Fig. 11.

dreiwertige Ar-Linien hinter der Kathode bewegt zur Emission gebracht werden. Es müssen sich also dann auf den Kanal-

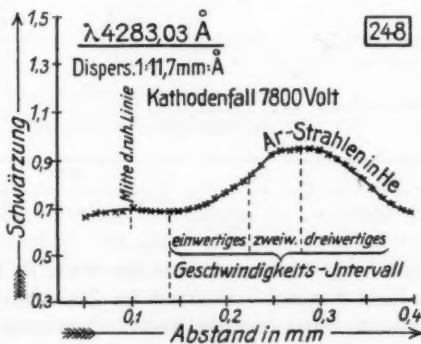


Fig. 12.

strahlen-Spektrogrammen neben den einwertigen Ar-Linien zwei weitere Gruppen von Ar-Linien feststellen lassen, deren Bilder in ähnlicher Weise von denjenigen der roten Linie verschieden sind, die aber auch wieder charakteristische Unterschiede vonein-

eita-
 der
 noch

ander aufweisen. Aber die sichere Prüfung dieser Folgerung kann ein Zufall unmöglich machen. Es könnte nämlich die vermutete dritte Gruppe von Linien zufällig in dem Leistungsbereich des verwendeten Spektrographen durch keine intensive Linie vertreten sein.

Der Zufall hat es gefügt, daß in dem Leistungsbereich wenigstens eine intensive Linie vorkommt, deren Kanalstrahlenbild die für eine dreiwertige Ar-Linie zu erwartenden Züge

sion
 anal-

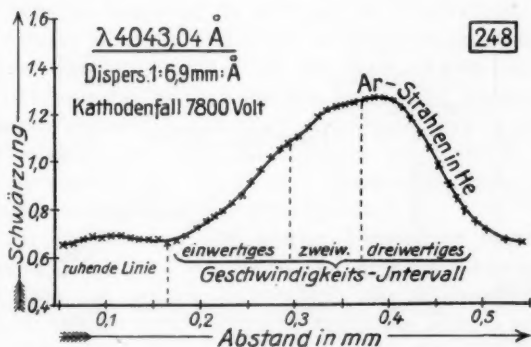


Fig. 13.

n zwe
 Bilder
 hieden
 onein-

zeigt. Es ist die Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. Die Verteilungskurve ihrer bewegten Intensität ist in Fig. 14 dargestellt. Auf den ersten Blick freilich scheint sie durchaus mit derjenigen der zweiwertigen Linien übereinzustimmen. Indes hat man zu beachten, daß die Schwärzungen in Fig. 14 noch im Gebiet der Unterbelichtung oder dicht dabei liegen. Und hier entsprechen kleinen Schwärzungsdifferenzen sehr viel größere Intensitätsverhältnisse als im Gebiet der Normalbelichtung, wie sie für die Verteilungskurven in den Figg. 9, 10, 11 und 13 vorliegt. Beachtet man dies, so ergibt sich für die Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$, daß bei ihr die bewegte Intensität im dritten Intervall diejenige im zweiten Intervall beträchtlich überwiegt, während sie bei den Linien der Figg. 9, 10, 11 und 13 im dritten Intervall nur wenig größer als im zweiten ist. Und noch viel größer ist für $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. das Verhältnis der be-

wegen Intensitäten im dritten und im ersten Intervall als für jene Linien. Daß dieser auf die Schwärzungsdifferenzen bezogene Vergleich der Intensitätsverhältnisse für die zwei Linienarten in der Tat zutreffend ist, zeigt der Vergleich des Bildes der Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. mit demjenigen der Linie $\lambda 4283,03 \text{ \AA}$. in Fig. 12. Diese Linie gehört nämlich zu der Gruppe der anderen Linien; nur liegen bei ihr wie bei $\lambda 4104,10 \text{ \AA}$. die Schwärzungen ebenfalls im Gebiet der Unterbelichtung oder an dessen Grenze.

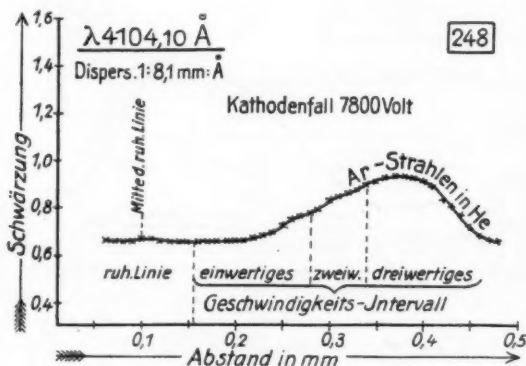


Fig. 14.

Die vorstehenden Unterschiede der Kanalstrahlenbilder der Linien $\lambda 4309-4283-4131-4072-4043 \text{ \AA}$. einerseits und der Linie $\lambda 4104 \text{ \AA}$. andererseits erklärt sich zwanglos in folgender Weise. Jene Linien haben das zweiwertige Atomion als Träger, die Linie $\lambda 4104 \text{ \AA}$. dagegen das positiv dreiwertige Ar-Atomion. Zwischen den ein-, zwei- und dreiwertigen Atomionen des Argons stellt sich in den Kanalstrahlen ein Gleichgewicht her, wie es für den Fall der Aluminiumkanalstrahlen oben bereits ausführlich besprochen worden ist. Es gehen nämlich einerseits ursprünglich ein- und zweiwertige Atomionen durch Stoßionisierung in dreiwertige Ionen über und liefern im ein- und zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität; andererseits verwandeln sich ursprünglich dreiwertige Atom-

ionen durch Elektronisierung in zweiwertige, ebenso ursprünglich einwertige durch Ionisierung in zweiwertige, so daß eine zweiwertige Linie auch im ersten und dritten Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität gewinnen kann. Die bewegte Intensität im ersten Intervall ist für die zweiwertigen Linien im Verhältnis zu derjenigen im dritten Intervall deswegen größer als für die dreiwertige Linie, weil die Chance dafür größer ist, daß ein ursprünglich einwertiges Ion durch Ionisierung zweiwertig wird, als dafür, daß es dreiwertig wird. Die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall ist bei der dreiwertigen Linie im Verhältnis zu derjenigen im zweiwertigen Intervall deswegen größer als bei einer zweiwertigen Linie, weil die ursprünglich dreiwertigen Ionen, die durch Elektronisierung zweiwertig geworden sind, dank ihrer großen Geschwindigkeit bei einem Stoß leichter wieder in dreiwertige sich verwandeln als ursprünglich zweiwertige Ionen von der kleineren zweiwertigen Geschwindigkeit.

Zu diesem eben zergliederten Unterschied zwischen den Kanalstrahlenbildern der zwei- und dreiwertigen Argonlinien tritt noch ein anderer Unterschied, der es ermöglicht, noch weitere, weniger intensive dreiwertige Linien außer $\lambda 4104,10 \text{ \AA.}$ auf unseren Spektrogrammen aufzusuchen. Beim Vergleich des von der positiven Säule gewonnenen blauen Spektrums mit dem Spektrum der Ar-Kanalstrahlen in He ergibt sich folgendes. Die dreiwertige Linie $\lambda 4104,10 \text{ \AA.}$ zeigt im Spektrum der positiven Säule eine sehr große ruhende Intensität, dagegen gar keine ruhende Intensität im Kanalstrahlenspektrum; im Vergleich hiermit zeigen zweiwertige Linien, die im Säulespektrum weniger intensiv sind als $\lambda 4104 \text{ \AA.}$, im Kanalstrahlenspektrum eine schwache ruhende Intensität. Die bewegte Intensität von $\lambda 4104 \text{ \AA.}$ ist viel kleiner als diejenige von zweiwertigen Linien, welche im Säulespektrum ungefähr dieselbe oder sogar eine etwas kleinere ruhende Intensität als $\lambda 4104 \text{ \AA.}$ aufweisen. Beim Durchsuchen unserer Spektrogramme haben wir nun eine Reihe weiterer dreiwertiger Linien in dem Gebiet $\lambda 4300$ bis 4000 \AA. an diesem Intensitätsverhalten erkannt. Sie besitzen im Kanalstrahlenspektrum alle keine merkbare ruhende Intensität und keine oder nur eine eben angedeutete bewegte Intensität. In Tab. I sind zweiwertige, in Tab. II dreiwertige

Linien aus dem bezeichneten spektralen Gebiet zusammengestellt nebst rohen Intensitätsangaben.

Tabelle I.
Zweiwertige Linien.

Wellenlänge Å	Intensität		
	Säule- spektrum	Kanalstrahlen	
		ruhende	bewegte
4309,31	5	1	6
4300,82	4	1	6
4283,03	6	1	4
4277,65	10	4	10
4266,65	9	2	8
4237,34	4	1	5
4228,57	7	2	9
4202,11	2	0	2
4131,95	6	1	8
4072,18	10	3	10
4043,04	5	1	8

Tabelle II.
Dreiwertige Linien.

4222,76	4	0	1
4218,79	4	0	1
4156,30	3	0	0
4104,10	9	0	4
4076,85	3	0	0

Die Intensitätsverhältnisse der drei Linienarten des Argons im Falle der Ar-Kanalstrahlen in He lassen sich ungezwungen in folgender Weise deuten. Die ruhende Intensität der Ar-Linien wird unter den von uns gewählten Bedingungen hauptsächlich von den an Anzahl überwiegenden, relativ langsamen He-Kanalstrahlen hervorgebracht. Diese schaffen durch ihren Stoß auf neutrale Ar-Atome überwiegend einwertige Ar-Ionen, in geringerer Zahl zweiwertige und darum in noch geringerer Zahl dreiwertige Ar-Ionen; parallel dem Maß dieser Ionisierung geht die Erregung der ruhenden Intensität. Auf der anderen Seite sind, was die bewegte Intensität der Ar-Strahlen selbst betrifft, die zweiwertigen Ar-Ionen und ihre Linien vor

den ein- und dreiwertigen Ionen sehr bevorzugt. Die ursprünglich und nachträglich einwertigen Ionen gehen nämlich bei einem Stoß, der an ihnen Licht erregen könnte, leicht in zweiwertige Ionen über; die ursprünglich dreiwertigen Ionen dagegen verwandeln sich durch Elektronisierung zu einem sehr großen Teil in zweiwertige Ionen und geben dann den zweiwertigen Linien im dritten Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchten wir im Anschluß an das Vorhergehende ausdrücklich folgende Bemerkung machen. Wenn wir oben alle ein-, zwei- und dreiwertigen Linien des Argons in je eine Gruppe zusammengefaßt haben, so soll damit nicht gesagt sein, daß alle Linien einer jeden Gruppe genau dasselbe Verhalten zeigen, wie etwa die Linien einer Serie. Gewiß zeigen die Linien einer Gruppe untereinander wieder Unterschiede in verschiedener Hinsicht und mögen sich in Untergruppen, z. B. in Serien, ordnen lassen; diese Unterschiede treten indes gegenüber denjenigen zurück, welche durch die verschiedene Wertigkeit der drei Gruppen bedingt werden.

Endlich möchten wir noch einmal betonen, daß auf unseren Spektrogrammen außer den oben angeführten Linien noch zahlreiche weitere zweiwertige und auch noch einige dreiwertige Linien vorkommen und zwar überwiegen die zweiwertigen an Zahl und Intensität die dreiwertigen Linien auf unseren Spektrogrammen. Wir sehen indes von der Mitteilung ihrer Wellenlängen und der Beschreibung ihrer Kanalstrahlenbilder ab. Einerseits befinden sie sich nämlich in einem Gebiet unzureichender Dispersion unseres Spektrographen, andererseits brächte ihre Diskussion hinsichtlich des Unterschiedes von Ar-Linien verschiedener Wertigkeit kaum etwas Neues. Um die zahlreichen Linien des Argons nach ihrer Wertigkeit von Rot bis Ultraviolett zu sortieren, ist es notwendig, unsere Beobachtungen mit einem lichtstarken Konkavgitter zu wiederholen.

§ 8. *Vergleichende Charakteristik der drei Argonspektren.* — Den nachstehenden Ausführungen sei folgende Bemerkung vorausgeschickt. J. M. Eder u. E. Valenta haben, wie bereits erwähnt wurde, eine sehr schöne und wertvolle, eingehende

Untersuchung über die Argonspektren ausgeführt. Wenn wir in der vorliegenden Mitteilung ihre verdienstvolle Arbeit in einigen Punkten verbessern oder ergänzen, so möchten wir deren Einschätzung damit in keiner Weise beeinträchtigen; sie wird dadurch vielmehr an Wert gewinnen.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit haben die Linien des roten Argonspektrums positiv einwertige Ar-Atomionen als Träger; man kann darum dieses Spektrum auch „einwertig“ nennen. Auf der anderen Seite setzt sich gemäß vorliegender Arbeit das blaue Spektrum des Argons aus zwei verschiedenen Ar-Spektren, nämlich den Linien der zwei- und den Linien der dreiwertigen positiven Ar-Atomionen zusammen; man kann diese zwei Spektren sachgemäß „zweiwertiges“ und „dreiwertiges“ Spektrum nennen.

Eder und Valenta haben neben dem roten und blauen Ar-Spektrum noch die Bezeichnung „weißes“ Spektrum auf dasjenige Ar-Spektrum angewandt, welches bei sehr großer Stromdichte von der positiven Säule emittiert wird und dessen Gesamtfarbe dem Auge weiß erscheint. Wie wir das rote und das blaue Ar-Spektrum an der positiven Säule in der Kapillare einer Geissleröhre erzeugten, so haben wir uns auch das weiße Spektrum Eder und Valentas an derselben Geissleröhre gemacht. Das rote Spektrum erhielten wir, indem wir ein kleines Induktorium oder eine 0,4 Milliamp. liefernde Influenzmaschine ohne parallele Kapazität an die Röhre legten. Wurde vor die Röhre eine Funkenstrecke an die nicht zusammenstoßenden Pole der Röhre und der Funkenstrecke eine Kapazität und an deren Pole die Influenzmaschine gelegt, wurde mit anderen Worten die Argonröhre in einen Schwingungskreis eingeschaltet, so erschien bei kurzer Funkenstrecke die positive Lichtsäule in Argon schön blau, bei langer Funkenstrecke blendend weiß. Zur Beurteilung dieser Erscheinungen hat man sich an folgende Verhältnisse zu erinnern. Liegt eine Geissleröhre in einem Feddersen-Hertzschens Schwingungskreis und geht eine elektrische Schwingung in ihr hin und her, so ist ja in ihr der relativ schwache Glimmstrom durch einen Lichtbogen¹⁾ von mehr als

1) Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 712. 1903.

100 Amp. momentaner Stromstärke ersetzt; das negative Glimmlicht des Glimmstromes an der Kathode und mit ihr dessen Kathodenfall ist verschwunden und die positive Säule reicht fast bis unmittelbar an die Kathode heran. Wird ausgehend von kleinen Werten die Funkenstrecke verlängert, so steigt mit der Funkenspannung die momentane Stromstärke der elektrischen Schwingung zunächst an, um bei sehr langer Funkenstrecke infolge der zunehmenden Dämpfung in dieser wieder abzunehmen. Gemäß unseren Beobachtungen erscheint also das rote Ar-Spektrum in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte, das blaue Spektrum bei einer sehr viel größeren Stromdichte und das weiße bei einer noch erheblich größeren Stromdichte.

Wenn wir somit die Beobachtung eines „weißen“ Ar-Spektrums durch Eder und Valenta bestätigen können, so möchten wir doch die Einführung dieser Bezeichnung neben derjenigen des roten und blauen Spektrums nicht für ganz zweckmäßig halten. Wie nämlich Eder und Valenta selbst finden und wir bestätigen können, kommen fast alle Linien des „weißen“ Spektrums im „blauen“ vor, wenn ihr Aussehen und ihre Intensitätsverhältnisse in beiden Spektren auch beträchtlich voneinander verschieden sind.

Es seien nun zunächst die Bedingungen dargelegt, unter welchen das ein-, zwei- und dreiwertige Ar-Spektrum in der positiven Lichtsäule erscheinen. Das rote oder einwertige Ar-Spektrum erscheint nach den übereinstimmenden Angaben aller darüber vorliegenden Untersuchungen bei kleiner Stärke (genauer Dichte) des Glimmstromes in Argon von mehr als etwa 1 mm Druck; kommen bei niedrigem Druck und gegebener Spannung des Induktoriums infolge größerer Stromdichte neben den roten auch bereits die intensiveren blauen Argonlinien heraus, so treten sie wieder zurück, wie Eder und Valenta fanden, wenn der Druck des Argons auf etwa 30 mm erhöht wird. Es nimmt dann nämlich der Spannungsabfall in der positiven Säule zu und darum sinkt in dieser bei Konstanz der elektromotorischen Kraft die Stromdichte; gleichzeitig werden auch die größten Kathodenstrahlgeschwindigkeiten in der positiven Säule infolge vermehrter Absorption kleiner. Daß das Auftreten des roten Argonspektrums an kleine Geschwin-

digkeiten der Kathodenstrahlen in der positiven Säule, durch deren Stoß sie erregt werden, geknüpft ist, wird durch unser Resultat sofort verständlich, daß die Träger der roten Argonlinien positiv einwertige Atomionen sind. Bei kleiner Geschwindigkeit vermögen eben die Kathodenstrahlen durch ihren Stoß nur ein Elektron von einem Ar-Atom unter gleichzeitiger Lichterregung abzutrennen.

Das blaue Argonspektrum vermag man bei jedem Druck, auch bei einem solchen, welcher bei kleiner Stromstärke das rote Spektrum liefert, dadurch herauszuholen, daß man entweder die Dichte des Glimmstromes in der positiven Säule vergrößert oder noch besser dadurch, daß man den Glimmstrom durch den stromdichten Lichtbogen einer elektrischen Schwingung ersetzt, wie es eingehend von J. Trowbridge und Th. W. Richards¹⁾ gezeigt wurde. Infolge der gesteigerten spezifischen elektrischen Leistung in der positiven Säule wächst dann in dieser die Temperatur sehr an und mit ihr die mittlere Geschwindigkeit der freien Elektronen (Kathodenstrahlen), durch deren Stoß auch die blauen Ar-Linien zur Emission gebracht werden. Auch diese Tatsache findet durch unser Resultat über die Wertigkeit der Ar-Linien eine ungezwungene Deutung. Bei großer Geschwindigkeit werden nämlich schnelle negative Elektronen in der positiven Säule durch ihren Stoß von dem einzelnen Ar-Atom oder von dem einwertigen Ar-Ion nicht bloß ein Elektron, sondern ein zweites oder drittes unter Lichterregung abschlagen, oder mit anderen Worten bei hoher Temperatur überwiegen in der positiven Säule in Argon die zwei- und dreiwertigen Ionen weitaus die einwertigen.

Erinnert man sich hierbei an das spektrale Verhalten anderer Elemente und vergleicht mit den vorstehenden Darlegungen die Ausführungen²⁾ des einen von uns über das Verhalten der Bogen- und Funkenlinien, so erkennt man sofort, daß man nach Analogie die roten Ar-Linien als Bogen-, die blauen Ar-Linien als Funkenlinien bezeichnen könnte. Zu den Funkenlinien des Argons wären dann sowohl seine zwei- wie dreiwertigen Linien zu rechnen.

1) J. Trowbridge u. Th. W. Richards, Phil. Mag. 43. p. 135. 1897.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

Wer bis zu diesem Punkte den vorstehenden Ausführungen gefolgt ist, der wird nun die Frage aufwerfen, ob denn die zwei- und dreiwertigen Ar-Linien, wie sie vor den einwertigen durch die hohe Temperatur in der positiven Lichtsäule bevorzugt werden, auch voneinander wieder sich unterscheiden, ob nämlich bei großer Steigerung der Temperatur über ihren Wert für den Beginn des Erscheinens des blauen Spektrums die dreiwertigen Ar-Linien vor den zweiwertigen hinsichtlich ihrer Intensität und ihres Aussehens sich auszeichnen. Eine Antwort auf diese Frage kann man durch einen Vergleich des blauen und des weißen Spektrums gewinnen, oder noch besser durch Vergleich des weißen Spektrums mit dem Mischspektrum, in welchem neben den roten Ar-Linien bereits die blauen erscheinen. Wir können uns hierbei auf die ausführlichen Angaben von Eder und Valenta beziehen, mit denen in dieser Hinsicht unsere eigenen Beobachtungen in der Hauptsache übereinstimmen. In Tab. III und IV ist ein Teil der hier in Betracht kommenden Angaben von Eder und Valenta für den von uns genauer untersuchten Spektralbezirk zusammengestellt.

Tabelle III.

Zweiwertige Linien.

Wellenlänge Å.	Intensität und Aussehen	
	Misch- spektrum	weißes Spektrum
4283,02	3	4, scharf
4309,31	0	3, ziemlich scharf
4300,82	0	3, ziemlich scharf
4277,65	2	5, sehr stark verbreitert, λ 4278,02
4202,11	1	3, ziemlich scharf
4131,95	4	4, stark und Rot verbreitert, λ 4132,81
4082,59	2	2, ziemlich scharf
4043,04	3	fehlt in Tabelle, nach Tafel: 5, ziemlich scharf ¹⁾
4013,97	0	8, ziemlich scharf

1) Auch nach unseren Beobachtungen.

Tabelle IV.

Dreiwertige Linien.

Wellenlänge Å.	Intensität und Aussehen	
	Misch- spektrum	weißes Spektrum
4434,10	1	2, sehr stark verbreitert, λ 4434,62
4222,76	2	3, „ „ „ „ λ 4223,83
4218,79	2	3, „ „ „ „ λ 4219,84
4156,30	1	3, „ „ „ „ λ 4157,30
4104,10	4	6, „ „ „ „ λ 4104,93
4076,85	2	8, „ „ „ „ λ 4077,70

Gemäß den zwei vorstehenden Tabellen werden sowohl die zwei- wie die dreiwertigen Linien beim Übergang von Mischspektrum zum „weißen“ Spektrum intensiver; indes läßt sich auf Grund der rohen Intensitätsangaben ohne Berücksichtigung der Linienbreite nicht entscheiden, ob die einen Linien die anderen an Zunahme der Intensität hierbei übertreffen. Ein anderer Unterschied stellt sich dagegen unzweifelhaft im Aussehen der zwei Linienarten her. Mit Ausnahme der zwei intensiven Linien λ 4277,65 und λ 4131,95 Å. bleiben die zweiwertigen Linien beim Übergang zum weißen Spektrum ziemlich scharf, alle dreiwertigen Linien dagegen werden stark verbreitert, ein Verhältnis, das auch bei den zwei- und den dreiwertigen Linien des Aluminiums beobachtet¹⁾ wurde.

Wenn der oben aufgestellte Satz richtig ist, daß langsame Kathodenstrahlen überwiegend einwertige, schnelle Kathodenstrahlen dagegen überwiegend zwei- und dreiwertige Ar-Linien durch ihren Stoß zur Emission bringen, dann müssen in der negativen Glimmschicht, dem Orte schneller und langsamer Kathodenstrahlen, gleichzeitig neben den roten Ar-Linien intensiv auch die blauen erscheinen, wenn bei kleiner Stromdichte in der positiven Säule die roten Linien vorherrschen; es sind dann die Ar-Spektren in der negativen Glimm-

1) Vgl. oben p. 254.

schicht vor der Kathode und in der positiven Säule vor der Anode, die Polspektra, voneinander verschieden. Die über diesen Punkt in der Literatur vorliegenden Angaben sind nun widersprechend; wir beschränken uns auf diejenigen von Eder und Valenta und ergänzen sie durch unsere eigenen Beobachtungen.

Diese Autoren haben ihre Ar-Röhren mit einem Induktorium betrieben. Sie finden weder für das blaue noch für das rote Ar-Spektrum in der positiven Säule einen Unterschied zwischen den zwei Polspektra. Dies ist indes leicht aufzuklären. Beim Auftreten des blauen Spektrums in der positiven Säule liegt, wie es bei unseren Beobachtungen der Fall war, nicht der Glimmstrom, sondern zumeist die oszillatorische Lichtbogenentladung vor; in dieser ist aber der Unterschied der Strömung vor der Anode und vor der Kathode verschwunden, insofern vor beiden die positive Säule liegt. Und wenn Eder und Valenta beim Auftreten des roten Spektrums in der positiven Säule — in diesem Falle lag zweifellos der Glimmstrom vor — keinen Unterschied der Polspektra beobachteten, so hat dies sehr wahrscheinlich seinen Grund darin, daß sie mit dem Induktorium arbeiteten; bei dem niedrigen Druck (2 mm) in Geisslerröhren geht nämlich sowohl der Schließungs- wie der Öffnungsstrom durch diese, wenn jener auch etwas schwächer als dieser ist. Bei Betrieb unserer Röhren mit Gleichstrom konnten wir jedenfalls feststellen, daß die negative Glimmschicht vor der Kathode weißlichblau, die positive Säule vor der Anode rötlich leuchtete, wenn ein schwacher Glimmstrom durch die Röhren ging. Die negative Glimmschicht liefert nach unseren Beobachtungen das blaue Spektrum überwiegend neben dem roten. Eder und Valenta haben dies übrigens, ohne die Umstände scharf zu charakterisieren, selbst gefunden. Sie schreiben nämlich: „Das Glimmlicht¹⁾ des ersten Argonspektrums bei 2 mm Druck enthält alle Hauptlinien und alle Mittellinien des Spektrums der blau leuchtenden Kapillare (des zweiten Argonspektrums). Während im Glimmlichte charakteristische Linien des ersten Argon-

1) Gemeint ist die negative Glimmschicht des Glimmstromes, der in der positiven Säule das rote Ar-Spektrum zur Emission bringt. Stark.

spektrums (in der Kapillare) völlig fehlen, wie z. B. die Linien $\lambda = 4702, 4596, 4522$, oder stark geschwächt erscheinen, wie 4251, 3834, bleiben andere Linien des ersten Argonspektrums im Glimmlichte gleichzeitig hell und deutlich vorhanden, z. B. 4335, 4332, 4272, 4266, 4259, 4251, 4200, 4198, 4190, 4182, 4164, 4158, 4044, 3949, 3947 (diese kommen im Glimmlicht, sowie roten Kapillarlicht des ersten Argonspektrums vor).¹⁾ Weil aber dazu mit unerwarteter Helligkeit manche Linien des blauen Argonkapillarlichtes kommen, wie z. B. 4545, 4277, 4131, 4104, 3946, 3944, 3850, 3561, 3559, 3545, so ändert sich das Aussehen mancher Liniengruppen des genannten Glimmlichtspektrums sehr, so daß es ganz merklich von jenem der rotleuchtenden Kapillare verschieden ist und sich mehr dem Spektrum der blauleuchtenden Kapillare nähert.“

Nachdem so festgestellt ist, daß die schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht das blaue Ar-Spektrum zur Emission bringen, ist ohne weiteres verständlich, daß ein schwacher Glimmstrom in der Kapillare einer Geissleröhre bei niedrigem Druck nicht mehr das rote Spektrum, sondern mehr und mehr das blaue Spektrum hervorbringt. Infolge des Einflusses der Rohrwand steigt nämlich in der positiven Säule des Glimmstromes bei niedrigem Druck das Spannungsgefälle, wie bekannt ist, beträchtlich an und bringt hier rasche Kathodenstrahlen hervor.

Endlich sei noch erwähnt, daß die Gesamtfarbe des Lichtes der Kanalstrahlen im Argon ein rötliches Blau ist. Ar-Strahlen in Ar bringen eben, wie oben spektralanalytisch festgestellt wurde, gleichzeitig das rote und blaue Spektrum intensiv zur Emission.

§ 9. *Resultate.* — 1. Die Linien des roten Ar-Spektrums haben positiv einwertige Ar-Atomionen als Träger. Die Linien des blauen Ar-Spektrums im Sichtbaren haben zum größeren Teil positiv zweiwertige, zum kleineren Teil positiv dreiwertige Ar-Atomionen als Träger.

2. Bei der Emission von bewegter Intensität stellt sich in den Ar-Kanalstrahlen, sowohl wenn sie in Ar als auch

1) Kurz gesagt: Zurücktreten des roten Spektrums in der negativen Glimmschicht. Stark.

wenn sie in He verlaufen, ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den drei Ionenarten des Argons her.

3. Langsame Kathodenstrahlen bringen durch ihren Stoß überwiegend einwertige, schnelle Kathodenstrahlen zwei- und dreiwertige Ar-Linien zur Emission.

Erläuterungen zu Taf. I.

1. Ein Vergleich des roten Ar-Spektrums (Ia und Ib) mit dem blauen Spektrum (IVa und IVb) läßt erkennen, wie die Linien der einen Art im anderen Spektrum ganz fehlen oder nur sehr schwach sind.

2. Der Vergleich der Spektrogramme IVa und IVb (blaues Spektrum) mit den Spektrogrammen IIIa und IIIb (Ar-Strahlen in He) läßt insbesondere bei den Linien λ 4309,31 — 4277,65 — 4266,65 — 4228,57 — 4131,95 — 4072,18 — 4043,04 Å. erkennen, daß den ruhenden Linien in der positiven Säule (IVa u. IVb) sehr schwache ruhende Linien in den Kanalstrahlen entsprechen, und daß links neben diesen durch ein Intensitätsminimum von ihnen getrennt der breite intensive Streifen liegt, welcher die bewegte Intensität darstellt. Die angeführten Linien sind sämtlich zweiwertig.

3. Der Vergleich des Aussehens dieser Linien im Spektrogramm III mit demjenigen im Spektrogramm II (Ar-Strahlen in Ar) läßt den geschilderten Einfluß der Zerstreuung erkennen.

4. Der Vergleich des Bildes der dreiwertigen Linie λ 4104,10 Å. in IVb mit demjenigen in IIIb gibt im Zusammenhalt mit der zweiwertigen Linie λ 4131,95 Å. eine Anschauung von dem charakterisierten Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Linien.

5. Der Vergleich der einwertigen Linien λ 4272,29 — 4259,50 — 4200,75 — 4191,02 — 4198,40 — 4158,65 — 4044,52 Å. im Spektrogramm der positiven Säule (Ia und Ib) mit ihren Bildern in dem Spektrogramm der Ar-Strahlen in He (IIIa und IIIb) im Zusammenhalt mit denjenigen zwei- und dreiwertigen Linien macht ihren großen Unterschied von diesen klar. Der Vergleich mit ihren Bildern in IIa und IIb (Ar-Strahlen in Ar) läßt ersehen, daß sie durch die Wirkung der Zerstreuung der Kanalstrahlen eine beträchtliche bewegte Intensität gewinnen.

Dritter Teil.

Ein-, zwei-, drei- und vierwertige Linien des Quecksilbers
in den Kanalstrahlen;

von J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum.

§ 10. *Einleitung.* — Vor mehreren Jahren hat der eine von uns zusammen mit den Herren W. Hermann und S. Kinoshita eine Untersuchung¹⁾ über das Verhalten von Quecksilberlinien in den Kanalstrahlen veröffentlicht. Es ergab sich vor allem, daß die Linien der Tripletserien positiv zweiwertige Atomionen als Träger haben. Außer ihnen traten andere Hg-Linien in den Spektrogrammen auf, welche ein ganz anderes Verhalten als jene zeigten, so die Linien λ 4347 und 4078 Å.; es ließ sich wahrscheinlich machen, daß sie positiv dreiwertige Atomionen als Träger haben. Endlich lag damals die Vermutung nahe, daß die Linie λ 2536 Å. von einem positiv einwertigen Hg-Atomion emittiert werde.

Die Unterscheidung der drei Linienarten voneinander wurde damals auf die Messung der maximalen Geschwindigkeiten (Verschiebungen) ihrer bewegten Intensitäten sowie auf den Vergleich ihrer Verhältnisse von ruhender zu bewegter Intensität gegründet. Nun ist durch die neuere Forschung festgestellt worden, daß sich in einem Kanalstrahlenbündel ein Gleichgewicht zwischen neutralen und positiven Atomstrahlen und ebenso zwischen ein-, zwei- und dreiwertigen positiven Atomstrahlen herstellt. Infolge hiervon können die maximalen Geschwindigkeiten verschiedener Linien eines Elementes gleich groß werden, obwohl sie positive Atomionen von verschiedener Wertigkeit als Träger haben. Dieser Umstand macht es notwendig, verschiedene Linien auf Grund des Vergleiches der Verteilungskurven ihrer bewegten Intensitäten voneinander zu unterscheiden. In welcher Weise dies zu geschehen hat, ist bereits eingehend für den Fall des Heliums²⁾, und oben für denjenigen des Aluminiums und Argons gezeigt worden.

1) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 21. p. 462. 1906.

2) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913.

Nachdem wir in den Besitz eines Hartmannschen Mikrophotometers zur Ermittlung von Schwärzungskurven gelangt waren und auch einen lichtstarken Spektrographen von großer Dispersion geschaffen hatten, erschien es uns bei der Bedeutung des Hg-Spektrums notwendig, die früheren Untersuchungen über die Hg-Kanalstrahlen nachzuprüfen und womöglich zu erweitern. Eine Erweiterung schien vor allem nach zwei Seiten wünschenswert. Einmal waren auf den früheren Kanalstrahlenspektrogrammen wegen zu geringer Intensität Hg-Linien nicht erschienen, welche der eine von uns früher¹⁾ an der negativen Glimmschicht in Hg-Dampf beobachtet hatte. Bei dem damaligen Stand der Forschung (1905) lag es nahe, das im gewöhnlichen Hg-Lichtbogen erscheinende Linienspektrum dem einwertigen Hg-Atomion, das neue Linienspektrum dem zweiwertigen Hg-Ion zuzuordnen. Nachdem die Untersuchung der Kanalstrahlen bereits im gewöhnlichen Hg-Spektrum ein-, zwei- und dreiwertige Linien nachgewiesen hatte, ergab sich von selbst die Vermutung, daß die neuen Hg-Linien in der negativen Glimmschicht wenigstens zum Teil vierwertig seien.

Eine andere Ergänzung der früheren Arbeit mußte die einwertigen Hg-Linien zum Ziel haben. Es konnte nämlich früher nur für die eine Hg-Linie λ 2536 Å. wahrscheinlich gemacht werden, daß sie ein einwertiges Hg-Ion als Träger habe. Nun nimmt diese Linie einerseits eine ganz ausgezeichnete Stellung im Hg-Spektrum ein, sie gehört nicht zu den Tripletserien und, wie es scheint, auch nicht zu Dupletserien. Zudem war nach dem Nachweis neutraler Kanalstrahlen mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese die Träger jener Linie seien. Auf der anderen Seite war es aus Analogie wahrscheinlich, daß Duplets im Hg-Spektrum ebenso wie die Duplets H_α , H_β im H-Spektrum oder die Duplets in den Spektren der Alkalien positiv einwertige Ionen als Träger haben. Unterdes war es dem einen²⁾ von uns gelungen, auf Grund der Untersuchung des Zeeman-Effektes den Nachweis zu führen, daß die Hg-Linie λ 2847 Å. das magnetische Verhalten von D_2 zeigt und deswegen und ihres Intensitätsverhaltens wegen als erste Kom-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 490. 1905.

2) G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. p. 535. 1912.

ponente des Duplets einer zweiten Nebenserie zu betrachten ist. Nun war diese Linie zwar auf den früheren Kanalstrahlenspektrogrammen erschienen, aber mit so geringer Intensität, daß keine sichere Aussage über sie möglich war. In den neuen Untersuchungen waren also die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß diese Linie mit ausreichender Intensität herauskam.

Von entscheidender Wichtigkeit für die Erzielung von großer bewegter Intensität der Hg-Linien sind die Versuchsbedingungen, unter welchen die Hg-Kanalstrahlen hergestellt werden. Bei den früheren Beobachtungen hatte sie der eine von uns dem Gefühl nach richtig so gewählt, daß sich ein positiver Erfolg ergab. Den neuen Beobachtungen ließen wir eine Analyse der Versuchsbedingungen¹⁾ vorangehen. Sie setzte vor allem den großen Einfluß der Zerstreuung der Kanalstrahlen auf deren bewegte Intensität ins Licht. Wie sich ergab, ist es nicht möglich, in reinem Hg-Dampf schnelle Hg-Strahlen von großer Stromdichte zu erzeugen und zum Verlaufen zu bringen. Es ist vielmehr notwendig, dem Hg-Dampf vor der Kathode ein wenig zerstreues elektropositives Gas beizumischen und die Hg-Strahlen hinter der Kathode, soweit als möglich, in dem wenig zerstreuen Gas verlaufen zu lassen. Dies haben wir wenigstens angenähert in folgender Weise erreicht. Zwischen Kathode und Anode, unmittelbar vor dieser, war an unseren Kanalstrahlenröhren ein enges seitliches Rohr angebracht; in ihm befand sich flüssiges Quecksilber; infolge einer gelinden Erwärmung von außen gab dieses in den Raum zwischen Anode und Kathode Dampf ab. Dieser wurde hinter der Kathode in einem weiten seitlichen Rohr, das in flüssige Luft tauchte, wieder kondensiert. Demnach war in dem Kanalstrahlenraum hinter der durchlöcherten Kathode der Teildruck des Quecksilbers wegen des Strömungswiderstandes in den Kathodenkanälen beträchtlich kleiner als vor der Kathode. Er war außerdem hier wie dort viel kleiner als der Teildruck des beigemischten wenig zerstreuen Gases. Als solches benutzten wir Helium oder Wasserstoff. Man darf auf das wenig zerstreue Gas hinter der Kathode nicht verzichten, denn es ist hier notwendig, um die Hg-Strahlen durch Zu-

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 493. 1913.

sammenstöße zum Leuchten anzuregen, und vor der Kathode ist es notwendig, um die Herstellung des Glimmstromes bei mäßigem Kathodenfall zu ermöglichen.

Die Kanalstrahlenröhren wurden in der vorliegenden Untersuchung im übrigen in derselben Weise betrieben, wie bei der Untersuchung der Heliumkanalstrahlen.¹⁾

Nicht minder große Anforderungen wie an die Strombedingungen stellt die spektralanalytische Untersuchung der Hg-Kanalstrahlen an die Leistungsfähigkeit des Spektrographen hinsichtlich Dispersion und Intensität. Wir hätten gewünscht, unsere Beobachtungen in der zweiten und dritten Ordnung eines lichtstarken Konkavgitters von 1 m Radius ausführen zu können. Da uns ein solches Gitter nicht zur Verfügung stand, so mußten wir uns mit einem Glas- und Quarzspektrographen behelfen. Die Schwierigkeit bei den Hg-Kanalstrahlen liegt nämlich darin, daß ihre Geschwindigkeit wegen ihres großen Atomgewichtes verhältnismäßig klein ist. Um die bewegten Streifen deutlich von ihren ruhenden Linien zu trennen und auch die Singularitäten der Verteilungskurve der bewegten Intensität herauszuholen, ist eine Dispersion von ungefähr 1:5 mm : Å. notwendig. Der in seiner Art vortreffliche Glaspektrograph, den wir in der Abhandlung über die He-Kanalstrahlen ausführlich beschrieben haben, holte darum die bewegten Streifen der Hg-Linien erst unterhalb λ 4300 Å. deutlich neben den ruhenden Linien, allerdings in großer Intensität, heraus. Unterhalb λ 3900 Å. wurde er wegen der Absorption unbrauchbar. Für die Untersuchung des ultravioletten Teiles des Hg-Spektrums haben wir einen Hilgerschen Quarzspektrographen verwendet. Freilich ist dessen Dispersion für den vorliegenden Zweck erst unterhalb λ 2300 Å. ausreichend; im Gebiet λ 3100—2300 Å. erlaubte er lediglich das Auftreten einer bewegten Intensität bei den Hg-Linien festzustellen. Hier muß mit Sorgfalt darauf Rücksicht genommen werden, daß er bei sehr intensiven Linien an ihren kurzwelligen Rand eine sehr schwache schmale fehlerhafte Linie ansetzt. Gleichwohl leistete uns dieser Spektrograph für den Nachweis von

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. p. 511. 1913.

Hg-Dupletlinien Dienste. Lediglich für die Aufsuchung dieser Linien an der positiven Lichtsäule unter verschiedenen Bedingungen verwandten wir einen kleinen Fuessschen Quarzspektrographen und einen an anderer Stelle¹⁾ beschriebenen kleinen Flußspatspektrographen; beide beschickten wir mit Schumann-Platten.

§ 11. *Vergleich der zwei- und dreiwertigen Linien für einen Kathodenfall von 8000 Volt.* — Infolge des beweglichen Gleichgewichtes zwischen den verschiedenwertigen Ionen eines Elementes in den Kanalstrahlen bilden sich in der bewegten Intensität der Linien einer Ionenart im allgemeinen mehrere Geschwindigkeitsintervalle aus; auch wird dadurch der Unterschied zwischen den Kanalstrahlenbildern von verschiedenwertigen Linien verkleinert. Es sind diese Verhältnisse für den Fall des Heliums, Aluminiums und Argons bereits eingehend dargelegt worden. Es genügt darum, hierauf zu verweisen.

Wie aus den früheren Untersuchungen zur Genüge hervorgeht, ist es wegen jenes Gleichgewichtes nicht möglich, die Wertigkeit einer Linie auf Grund ihres Kanalstrahlenbildes allein mit Sicherheit zu bestimmen. Es kann dies vielmehr nur auf Grund des Vergleiches der Bilder aller vorkommenden Linienarten geschehen. Dies haben wir auch für das Hg-Spektrum getan. Um indes hier Schritt für Schritt vorwärts zu gehen, müssen wir zunächst ein Resultat dieses Vergleiches vorwegnehmen, nämlich in Übereinstimmung mit der früheren Untersuchung das Resultat, daß die Linien der Tripletserien des Quecksilbers positiv zweiwertige Hg-Ionen als Träger haben.

Die Figg. 15 und 16 geben die Kanalstrahlenbilder der zwei Tripletlinien λ 3650 und 3655 Å. wieder, die wir von einem damals erhaltenen Spektrogramm²⁾ mittels des Hartmannschen Photometers neuerdings abgenommen haben. Die Kurve ihrer bewegten Schwärzung zeigt deutlich zwei Wendepunkte, während man über die Wirklichkeit eines dritten im Zweifel

1) J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar u. P. Lipp, *Jahrb. d. Rad. u. El.* 10. p. 139. 1913.

2) Das Spektrogramm wurde mit einem lichtstarken Konkavgitter (1 m Radius) gewonnen.

sein kann. Der Kathodenfall betrug bei dieser Aufnahme 8000—15000 Volt. Man kann darum jedenfalls mit Sicherheit

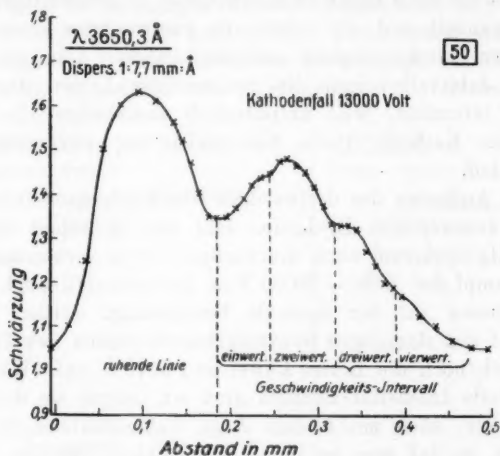


Fig. 15.

das Auftreten dreier Geschwindigkeitsintervalle bei den zweiwertigen Linien unter diesen Bedingungen aus den zwei Kanal-

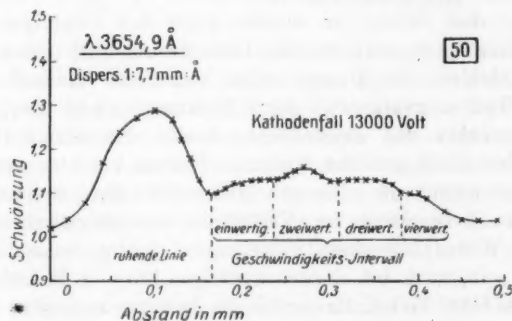


Fig. 16.

strahlenbildern folgern. Am größten ist die Intensität im zweiwertigen Intervall, das Ionen zugehört, welche mit zweifacher positiver Ladung vor der Kathode beschleunigt wurden. Kleiner

ist die Intensität im einwertigen Intervall; sie ist hier dadurch zustande gekommen, daß ursprünglich einwertige Hg-Ionen hinter der Kathode durch Stoßionisierung in zweiwertige Ionen sich verwandelt und als solche die zweiwertigen Linien mit einwertiger Geschwindigkeit emittiert haben. Und im dreiwertigen Intervall zeigen die zweiwertigen Linien deswegen bewegte Intensität, weil ursprünglich dreiwertige Hg-Ionen hinter der Kathode durch Elektronisierung zweiwertig geworden sind.

Das Auftreten des dreiwertigen Geschwindigkeitsintervalls bei den zweiwertigen Hg-Linien läßt mit Sicherheit folgern, daß im Hg-Spektrum auch dreiwertige Linien vorkommen, da in Hg-Dampf bei 8000—15000 Volt Kathodenfall auch dreiwertige Ionen vor der Kathode beschleunigt werden. Nun treten auf den damaligen Spektrogrammen neben den Tripletlinien auch noch die Linien λ 4347 und 4078 Å. auf. Während ihre ruhende Intensität ziemlich groß ist, zeigen sie nur eine sehr geringe, eben mit bloßem Auge wahrnehmbare bewegte Intensität, so daß man an deren Wirklichkeit zweifeln kann. Der eine von uns kam damals zu dem Schluß, daß jene Spur bewegter Intensität wirklich ist, und da sie in relativ großem Abstand von der ruhenden Linie auftritt, ordnete er die Linien dreiwertigen Hg-Ionen zu.

War dies richtig, so wurden unter den damaligen Versuchsbedingungen zwar vor der Kathode reichlich dreiwertige Ionen gebildet; sie gingen indes hinter der Kathode zum größten Teil in zweiwertige durch Elektronisierung über, ohne daß umgekehrt aus zweiwertigen Ionen dreiwertige in beträchtlicher Zahl gebildet wurden. Darum erschien auf den Spektrogrammen die bewegte Intensität der dreiwertigen Hg-Linien sehr klein im Verhältnis zu den zweiwertigen Linien. Waren alle diese Folgerungen richtig, so mußte es möglich sein, auch bei einer dreiwertigen Linie, z. B. λ 4347 Å., schon bei 8000 Volt Kathodenfall die bewegte Intensität durch verlängerte Exposition mittels eines lichtstarken Spektrographen herauszuholen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Fig. 17 gibt das mit dem Glasspektrographen für 8000 Volt Kathodenfall erhaltene Kanalstrahlenbild der zweiwertigen Hg-Linie λ 4359 Å., Fig. 18 dasjenige der dreiwertigen

Linie
Schw
Unt
näm
Exp
Linie

21
19
17
15
13
11
9
7
5
Schwanzung

folg
100
klei

Kat
die
hö
lich
Hg-
halt
digh

wer
ist
info

Linie λ 4347 Å. Wenn nun auch bei dieser die bewegte Schwärzung sichtbar geworden ist, so fällt doch ihr großer Unterschied von derjenigen der zweiwertigen Linie auf; während nämlich das Bild der zweiwertigen Linie schon durch eine Exposition von 1 Min. erhalten wurde, verlangte die dreiwertige Linie eine Exposition von 2 Stunden. Wir dürfen darum

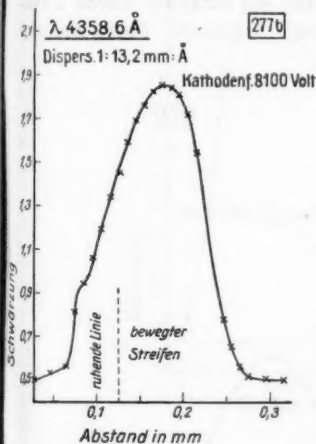


Fig. 17.

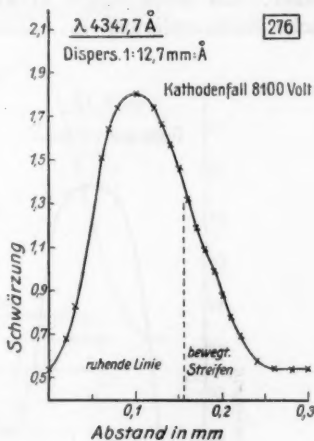


Fig. 18.

folgern, daß für einen Kathodenfall von ungefähr weniger als 10000 Volt die Zahl der dreiwertigen Hg-Kanalstrahlen sehr klein ist im Vergleich zu der Zahl der zweiwertigen Hg-Strahlen.

§ 12. Kanalstrahlenbilder dreiwertiger Linien bei 15000 Volt Kathodenfall. — Das vorstehende Resultat stellt die Aufgabe, die Kanalstrahlenbilder von dreiwertigen Hg-Linien für einen höheren Kathodenfall als 8000 Volt zu gewinnen. Es ist nämlich zu erwarten, daß bei größerer Geschwindigkeit dreiwertige Hg-Strahlen in größerer Zahl hinter der Kathode sich zu halten oder neu zu bilden vermögen als bei kleiner Geschwindigkeit.

Auf demselben Spektrogramm [276], welches für die dreiwertige Linie λ 4347 Å. die bewegte Intensität schwach zeigt, ist bei der dreiwertigen Linie λ 4078 Å. die bewegte Intensität infolge der größeren Dispersion noch unsichtbar. Als indes

der Kathodenfall auf ungefähr 15000 Volt gesteigert wurde, erschien auch bei λ 4078 Å. die bewegte Intensität. Fig. 19 gibt das für sie erhaltene Kanalstrahlenbild wieder. In der Verteilungskurve der bewegten Intensität treten drei Wendepunkte und somit vier Geschwindigkeitsintervalle auf. Am kleinsten ist die Intensität im einwertigen Intervall; sie kommt daher, daß ursprünglich einwertige Hg Strahlen durch zweifache Stoßionisierung in dreiwertige Hg-Ionen übergegangen

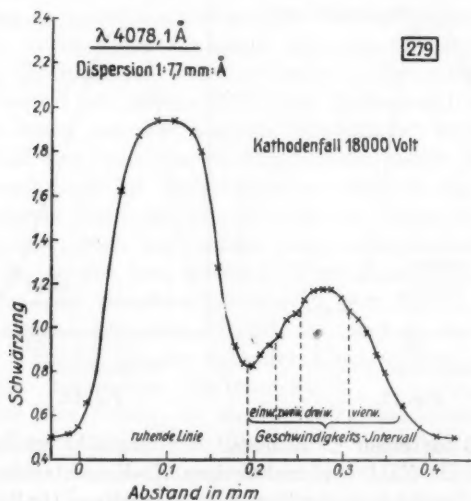


Fig. 19.

sind. Größer ist die Intensität im zweiwertigen Intervall; sie wird von dreiwertigen Hg-Strahlen emittiert, welche sich durch einfache Stoßionisierung aus ursprünglich zweiwertigen gebildet haben. Am größten ist die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall, sie wird hier von dreiwertigen Ionen emittiert, welche bereits ursprünglich dreiwertig waren. Kleiner wieder ist die Intensität im vierwertigen Geschwindigkeitsintervall; die Konsequenz verlangt, daß wir sie hier dreiwertigen Hg-Strahlen zuordnen, welche sich durch einmalige Elektronisierung aus vierwertigen Strahlen gebildet haben.

Ehe wir diese letzte wichtige Konsequenz weiter verfolgen, seien noch weitere Kanalstrahlenbilder von demselben Spektrogramm zum Vergleich angefügt. Fig. 20 gibt das Bild

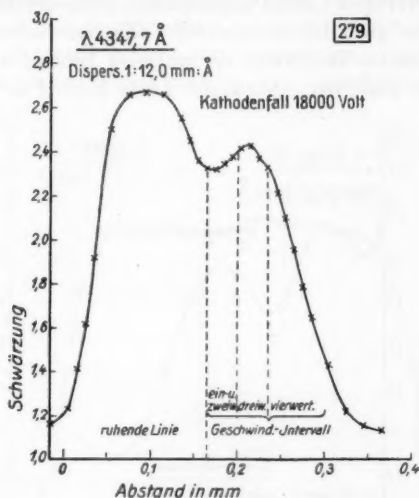


Fig. 20.

der dreiwertigen Linie $\lambda 4347 \text{ \AA}$, Fig. 21 dasjenige der dreiwertigen Linie¹⁾ $\lambda 4339 \text{ \AA}$. Bei beiden Linien ist übereinstimmend mit der Linie $\lambda 4078 \text{ \AA}$ die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall am größten, daneben tritt sie ebenfalls in dem vierwertigen Intervall hinter einem deutlichen Wendepunkt auf. Dagegen heben sich infolge der unzureichenden Dispersion das ein- und zweiwertige Intervall nicht mehr deutlich voneinander und von dem dritten Intervall ab.

1) Die Linie $\lambda 4339 \text{ \AA}$ wurde in der früheren Abhandlung in der Tabelle der vermutlich einwertigen Linien angeführt; indes wurde ausdrücklich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der sehr schwach bewegte Streifen bei ihr ein Geist von $\lambda 4359 \text{ \AA}$ sei. Nach obigem Resultat war dies in der Tat der Fall.

Der Anstieg der Schwärzung auf der langwelligen Seite von $\lambda 4339 \text{ \AA}$ gibt den kurzwelligen Rand der ruhenden Wasserstofflinie H_γ $\lambda 4341 \text{ \AA}$. Von H_β und H_γ erscheinen auf dem Spektrogramm nur die ruhenden Linien.

Zu der Gruppe der dreiwertigen Linien gehört auch $\lambda 4916 \text{ \AA}$, ferner wahrscheinlich die Linie $\lambda 4109 \text{ \AA}$. Auf demselben Spektrogramm [279], von dem die Kanalstrahlenbilder der vorstehenden drei dreiwertigen Linien abgenommen sind, erscheint nämlich bei diesen zwei Linien ebenfalls eine schwache bewegte Intensität in einem Verhältnis zu ruhenden Linien, wie es für $\lambda 4078 \text{ \AA}$. der Fall ist. Auch die Linie $\lambda 3984 \text{ \AA}$. zeigt in

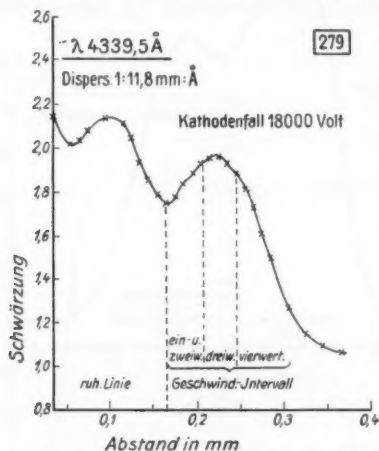


Fig. 21.

großem Abstand von der ruhenden Linie eine bewegte Intensität; diese ist indes wegen der großen Dispersion nur schwach herausgekommen. Vermutlich gehört auch sie zu der Gruppe der dreiwertigen Linien. Doch legen wir auf Vollständigkeit in der Aufzählung der dreiwertigen Linien keinen Wert; Hauptsache ist hier der sichere Nachweis der Wertigkeit einzelner Linien ($\lambda 4347-4078 \text{ \AA}$).

In Fig. 22 ist endlich das Kanalstrahlenbild der zweiwertigen Linie $\lambda 4047 \text{ \AA}$. von demselben Spektrogramm mitgeteilt. Wie man sieht, ist für sie die bewegte Intensität sehr groß. Ihren größten Wert besitzt sie in dem zweiwertigen Intervall. Wenn auch nicht deutlich ausgeprägt, so sind doch auch in ihrer Kurve drei Wendepunkte und somit vier Intervalle bemerkbar. Und nach dieser Feststellung dürfen wir folgern, daß auch in den oben mit-

geteilten Kanalstrahlenbildern der zweiwertigen Linien λ 3655 und 3650 Å. die dritten Wendepunkte wirklich vorhanden sind.

Das Auftreten von vier Geschwindigkeitsintervallen bei zweiwertigen Linien für einen großen Kathodenfall bietet der Deutung keine Schwierigkeit. Die Intensität in ihrem einwertigen Intervall kommt von zweiwertigen Ionen her, welche durch einfache Stoßionisierung aus ursprünglich einwertigen

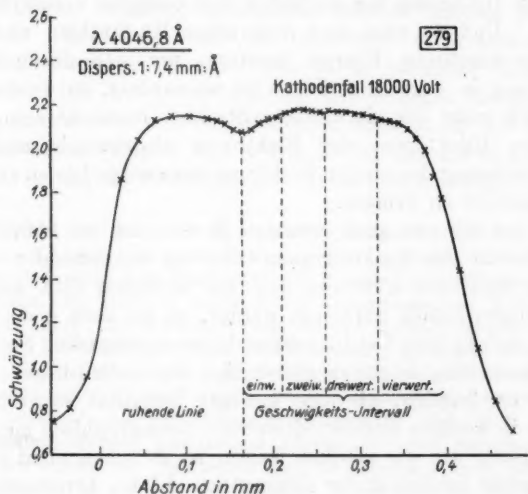


Fig. 22.

sich gebildet haben; die größte Intensität im zweiwertigen Intervall haben ursprünglich zweiwertige Ionen als Träger; die Intensität im drei- bzw. vierwertigen Intervall wird von zweiwertigen Ionen emittiert, welche durch ein- bzw. zweifache Elektronisierung aus drei- bzw. vierwertigen Kanalstrahlen entstanden sind.

§ 13. *Vierwertige Linien.* — Aus dem Auftreten eines vierten Geschwindigkeitsintervalls in den Kanalstrahlenbildern zwei- und dreiwertiger Hg-Linien bei größerem Kathodenfall läßt sich mit Sicherheit folgern, daß im Hg-Dampf vor der Kathode des Glimmstromes bei 15000 Volt Kathodenfall auch positiv vierwertige Hg-Ionen beschleunigt werden. Sie gehen

jedenfalls zum Teil durch ein- bzw. zweifache Elektronisierung hinter der Kathode in drei- bzw. zweiwertige Hg-Strahlen über. Es ist indes möglich, daß ein Teil von ihnen hinter der Kathode vierwertig bleibt; ferner ist möglich, daß hier zwei- bzw. dreiwertige Hg-Strahlen durch zwei- bzw. einfache Stoßionisierung in vierwertige Strahlen übergehen. Ist dies der Fall, dann dürfen wir bei 15000 Volt Kathodenfall auch bei vierwertigen Hg-Linien das Auftreten von bewegter Intensität erwarten. Und da zwei- und dreiwertige Hg-Strahlen eine genügende kinetische Energie besitzen, um sich durch Stoßionisierung in vierwertige Ionen zu verwandeln, so werden sie und noch mehr die vierwertigen Strahlen imstande sein, von ruhenden Hg-Atomen vier Elektronen abzutrennen und bei der Abtrennung des vierten Elektrons vierwertige Linien ruhend zur Emission zu bringen.

Wenn wir nun auch erwarten dürfen, daß bei 15000 Volt Kathodenfall im Spektrogramm der Hg-Kanalstrahlen vierwertige Hg-Linien auftreten und ein ähnliches Bild wie die dreiwertigen Linien aufweisen werden, so ist doch noch nicht sicher, daß in dem Leistungsbereich des angewandten Spektrogrammen zufällig intensive vierwertige Hg-Linien liegen, und ebenso ist fraglich, ob ihre bewegte Intensität so groß ist, daß sie in wenigen Stunden Exposition photographisch merkbar wird. Denn wie wir gesehen haben, ist es schon nicht leicht, die bewegte Intensität der dreiwertigen Linien herauszuholen.

Bei der Durchsicht unseres hervorragend schönen Spektrogramms [279] fiel uns gleich zu Anfang auf, daß dicht hinter der He-Linie λ 4388 Å. nach längeren Wellen zu eine Linie auftrat, welche eine bewegte Intensität von einer Art aufwies, wie sie eine hochwertige Hg-Linie hätte zeigen müssen. Die Ermittlung ihrer Wellenlänge lieferte den Wert λ 4398,2 Å. Nun emittiert Hg im gewöhnlichen Lichtbogen diese Linie nicht; als wir indes das Verzeichnis¹⁾ der von dem einen von

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 16. p. 490. 1905. Hr. Kayser hat in seinem Handbuch der Spektroskopie ohne Angabe eines sachlichen Grundes und, ohne auch nur darauf hinzuweisen, eine große Zahl der von mir beobachteten Glimmlicht-Hg-Linien, darunter viele intensive, nicht wiedergegeben. Oder sollte er dies Vorgehen mit folgender Wendung sachlich haben begründen wollen: „Die Zahlen von Stark sind im

uns beobachteten Linien der negativen Glimmschicht nachsahen, fanden wir dort als stärkste Linie dieser Art die Linie λ 4398,2 Å. Daraufhin suchten wir auf dem Spektrogramm nach weiteren Glimmschichtlinien innerhalb des Gebietes größter Lichtstärke unseres Spektrographen. Wir fanden noch die Linien λ 4486,8, 4707,2 und 4797,4 Å. wieder; es sind dies die intensivsten Linien aus dem Verzeichnis der Glimmschichtlinien in dem lichtstarken Bereich unseres Spektrographen. Leider ist hier die Dispersion nicht ausreichend, um ihre bewegten Streifen von ihren ruhenden Linien zu trennen. Nur bei λ 4486,8 Å. ist der bewegte Streifen eben noch zu erkennen und bei λ 4398,2 Å. konnten wir die Schwärzungen photometrieren und in Fig. 23 ist das für sie erhaltene Kanalstrahlenbild wiedergegeben. Indes soll es lediglich zeigen,

wesentlichen eine Abschrift derer von Eder und Valenta?“ Darauf, daß Hr. Kayser mit dieser Äußerung die Aufgabe und das Resultat meiner Untersuchung in einer nicht den Tatsachen entsprechenden Weise dargestellt hat, habe ich bereits früher hingewiesen (Ann. d. Phys. 34. p. 1011. 1911). Zur Richtigestellung der Verwirrung, welche in Hrn. Kaysers Handbuch in diesem Punkte herrscht, ist darauf aufmerksam zu machen, daß Hr. Kayser die Sachlage völlig verkennt, wenn er das Glimmlichtspektrum ohne Angabe eines sachlichen Grundes mit dem Funkenspektrum des Quecksilbers zusammenwirft. Nicht bloß, daß die Intensitätsverhältnisse gemeinsamer Linien der zwei Spektren im allgemeinen voneinander verschieden sind, es kommen auch in jedem von ihnen Linien vor, die in dem anderen fehlen. Für die Willkür, mit welcher Hr. Kayser mit dem Beobachtungsmaterial in dieser Hinsicht umgeht, sei nur folgendes Beispiel angeführt. Die Linie 4391,9 Å. ist bei mir im Glimmlichtspektrum mit der Intensität 1 angegeben, bei Eder und Valenta im Kapillare-Funkenspektrum mit der Intensität 10, bei Stiles mit der Intensität 4 und der Wellenlänge λ 4392,138 Å. Hr. Kayser läßt diese Linie in der Wiedergabe meines Verzeichnisses fort, ebenso aus demjenigen von Eder und Valenta für das Kapillare-Funkenspektrum und führt sie lediglich in deren „Geisslerrohr-Spektrum“ mit der Intensität 1. Die von mir beobachtete Glimmlichtlinie λ 4398,2 Å. von der Intensität 3, die im Kapillare-Spektrum Eder und Valentas fehlt, setzt er neben die Stilesche Linie λ 4392,138 Å., scheint sie also mit dieser identifizieren zu wollen.

Es ist notwendig, auf diese Dinge hinzuweisen, damit ein Leser die Originalabhandlungen, nicht das Kaysersche Handbuch nachliest; er würde hier in scheinbarem Widerspruch zu der obigen Angabe die starken Glimmschichtlinien λ 4486,8—4707,2—4797,4 Å. in dem mir zugeschriebenen Verzeichnis vergeblich suchen.

Stark.

daß bei dieser Linie unter den angegebenen Bedingungen eine bewegte Intensität auftritt. Ein Vergleich ihres Bildes mit demjenigen von $\lambda 4078 \text{ \AA}$. hinsichtlich der verschiedenen Geschwindigkeitsintervalle ist wegen der unzureichenden Dispersion unmöglich.

Gleichwohl stehen wir auf Grund aller über das Hg-Spektrum gewonnener Erfahrungen nicht an, die angeführten Glimmschichtlinien für vierwertige Hg-Linien zu erklären. Erstens bildet ja, wie bereits oben gefolgert wurde, Hg auch vierwertige Ionen. Zweitens können jene Linien nicht zu der

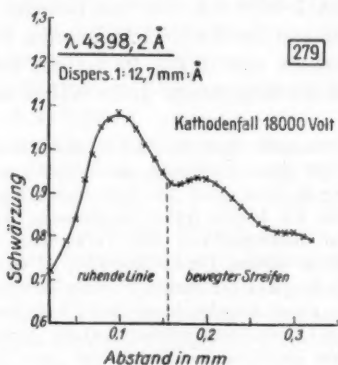


Fig. 23.

Gruppe der dreiwertigen Hg-Linien gehören; denn auch eine sehr lange Exposition an der positiven Säule des Lichtbogens in verdünntem Hg-Dampf zeigt von den vierwertigen Linien kaum eine Spur, während die dreiwertigen Linien bereits überlichtet sind. Drittens kommen die vierwertigen Linien erst bei einem viel höheren Kathodenfall als die dreiwertigen heraus.

Daß die vierwertigen Hg-Linien wohl in der negativen Glimmschicht, nicht aber in der positiven Säule von niedriger Temperatur zur Emission gebracht werden, erklärt sich leicht aus dem Umstand, daß in der negativen Glimmschicht sehr viel schnellere Kathodenstrahlen als in der positiven Säule vorkommen; es lassen sich, worauf der eine von uns an zahlreichen früheren Stellen hingewiesen hat, mehrere Beispiele anführen, in denen die schnellen Kathodenstrahlen der nega-

tiven Glimmschicht außer den niederwertigen Linien der positiven Säule noch höherwertige Linien zur Emission bringen. Andererseits ist nach früheren Ausführungen¹⁾ des einen von uns über Bogen- und Funkenlinien zu erwarten, daß die vierwertigen Hg-Linien auch in der positiven Säule herauskommen, wenn die Temperatur in dieser extrem hoch gewählt wird. Dies wird erreicht, indem man den Dampfdruck im Hg-Lichtbogen groß macht oder indem man bei relativ kleinem Druck (etwa 10 mm) die momentane Stromdichte in der positiven Säule sehr groß nimmt.

Wir legten Wert darauf, die vorstehende Folgerung selbst zu prüfen. Zu diesem Zwecke legten wir eine dauernd an der Pumpe sitzende, 20 cm lange, 0,7 cm weite Quarzglasröhre mit Hg-Elektroden hinter eine Funkenstrecke in Luft in einen Schwingungskreis von großer Kapazität, die durch eine Influenzmaschine von 20 Platten aufgeladen werden konnte; der Hg-Dampfdruck in der Röhre wurde durch Heizung von außen ungefähr auf 10 mm gebracht; als Spektrograph diente der Hilgersche Apparat. Unter diesen Bedingungen erschienen nun bei kurzem Funken sehr intensiv die zweiwertigen Tripletlinien und die dreiwertigen Linien in der positiven Säule des oszillatorischen Funkens durch verdünnten Hg-Dampf, eben angedeutet die stärksten vierwertigen Linien. Wurde indes der Funke in Luft lang gemacht und somit die Energiemenge des Schwingungskreises beträchtlich vergrößert und auch der Dampfdruck gleichzeitig etwas erhöht, so traten im Hg-Spektrum die zweiwertigen Tripletlinien auffallend zurück, dafür nahmen die dreiwertigen und vor allem die vierwertigen Linien eine außerordentlich große Intensität an.

§ 14. *Einwertige Dupletlinien.* — Ebenso wie die vierwertigen Hg-Linien, bieten, darauf muß man sich von vornherein gefaßt machen, die einwertigen Linien des Quecksilbers der spektralanalytischen Untersuchung in den Kanalstrahlen große Schwierigkeiten. Da nämlich das Quecksilber schon in der positiven Säule von niedrigerer Temperatur leicht zwei- und dreiwertige Ionen bildet, so ist erstens zu erwarten, daß sich die einwertigen Linien schwer intensiv neben den höher-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 102. 1913.

wertigen herausholen lassen werden. Zweitens ist anzunehmen, daß die vermutlich einwertigen Hg-Duplets weit draußen im Ultraviolett liegen. Auf Grund des Intensitätsverhaltens¹⁾ im Lichtbogen und Funken ließ sich nämlich wahrscheinlich machen, daß Zink in den Linien λ 2062—2025 Å., Cadmium in den Linien λ 2265—2144 Å. das erste Glied einer ersten Nebenserie von Duplets, ferner Zink in den Linien λ 2558 bis 2502 Å., Cadmium in den Linien λ 2748—2573 Å. das erste Glied einer zweiten Nebenserie von Duplets besitzt. Aus spektraler Analogie ließ sich dann folgern, daß die ersten Komponenten der entsprechenden Quecksilberduplets etwas oberhalb λ 2265 bzw. 2748 Å. liegen. Nun hatte bereits J. R. Rydberg²⁾ die Hg-Linien λ 2847—2224 Å. zu einem Duplet zusammengefaßt, und dem einen³⁾ von uns war es gelungen, nachzuweisen, daß λ 2847 Å. in der Tat den Zeeman-Effekt der ersten Komponente eines Duplets einer zweiten Nebenserie liefert. Gelang es also zu zeigen, daß λ 2224 Å. in seinem Kanalstrahlenverhalten und hinsichtlich seiner Intensitätsänderung in der positiven Säule zusammen mit λ 2847 Å. geht, so war damit ein Hg-Duplet aufgefunden.

Bevor wir somit an die Frage der Wertigkeit von Hg-Dupletlinien herantreten konnten, mußten wir erst eine Untersuchung über deren Vorhandensein ausführen. Wir richteten unser Augenmerk zunächst auf das Rydbergsche Duplet und sammelten folgende Beobachtungen. Bei sehr niedrigem Hg-Dampfdruck und kleiner Stromstärke (0,001—0,01 Amp.) werden an der positiven Säule des Glimmstromes oder Lichtbogens die Linien λ 2847—2224 Å. gleichzeitig im Hg-Spektrum sichtbar, während die Tripletlinien und noch mehr die dreiwertigen Linien im Verhältnis zu ihnen schwächer sind. Wird die Stromstärke auf etwa 3 Amp. gesteigert und gleichzeitig der Druck etwas erhöht, indem man etwa zur Beobachtung des Hg-Spektrums zu der Heraeus-Lampe übergeht, dann zeigen sich die zwei- und dreiwertigen Linien im Verhältnis zu λ 2847—2224 Å.

1) J. Stark u. S. Kinoshita, *Ann. d. Phys.* 21. p. 470. 1906.

2) J. R. Rydberg, *Svenska Vet.-Akad. Handl.* 23. Nr. 11. p. 119. 1890.

3) G. Wendt, *Ann. d. Phys.* 37. p. 535. 1912.

so verstärkt, daß diese unsichtbar bleiben oder nur eben wahrnehmbar werden, wenn selbst die schwächeren von jenen normal belichtet sind. Besonders auffallend wird dies durch den Vergleich der Linie λ 2847 mit der dicht vor ihr liegenden Linie λ 2857 Å. Unter den ersten Bedingungen ist λ 2847 intensiver als λ 2857 Å., unter den zweiten Bedingungen dagegen ist diese Linie sehr viel intensiver als jene. Steigert man dann die Temperatur der positiven Säule außerordentlich, indem man die Hg-Röhre in einen Schwingungskreis legt und den Luftfunken lang wählt, so erscheinen λ 2847 und 2224 Å. gleichzeitig außerordentlich verstärkt. Dieses Anwachsen der Intensität mit der Temperatur beim Übergang zum Funken ist für die Duplets der zweiten Nebenserie charakteristisch. Es ließ sich früher auch für das analoge Zn- und Cd-Duplet feststellen.

Und was das Verhalten der Hg-Linien λ 2847 und 2224 Å. in Kanalstrahlen betrifft, so sei hier das Resultat vorweggenommen, daß die zwei Linien auch hier zusammengehen und sich in derselben Weise von den Tripletlinien unterscheiden. Wir möchten es darum auf Grund aller vorstehenden Beobachtungen als sichergestellt erachten, daß das Rydberg-Duplet λ 2847,86—2224,87 Å. ein Duplet einer zweiten Nebenserie ist.

Außer dem Duplet λ 2847—2224 Å. haben wir im Ultraviolett noch andere Linien beobachtet, welche das Verhalten von Dupletlinien zeigen. Doch möchten wir uns eine genauere Mitteilung hierüber für eine andere Gelegenheit vorbehalten und uns hier, wo es sich um die Ermittlung von Typen für Linien von bestimmter Wertigkeit handelt, auf die Charakteristik des obigen Duplets beschränken. Ehe wir indes diese geben, seien für den Zweck eines Analogieschlusses kurz unsere Erfahrungen über das Kanalstrahlenverhalten ein- und höherwertiger Linien im Vergleich miteinander zusammengestellt. Es sind uns in dieser Hinsicht die Resultate für He, Al, Ar, N, O, S, Cl, J bekannt.

Bei kleinem Kathodenfall (3500 Volt) ist sowohl die ruhende wie die bewegte Intensität der einwertigen Linien groß; die bewegte Intensität der höherwertigen Linien ist klein oder überhaupt noch nicht sichtbar. Beim Übergang zu einem höheren Kathodenfall (8000 Volt) tritt für die einwertigen Linien die

ruhende und noch mehr die bewegte Intensität zurück, dagegen ist nun für die höherwertigen Linien die ruhende und noch mehr die bewegte Intensität beträchtlich angewachsen. Dieses Verhältnis verschiebt sich noch mehr zu ungunsten der einwertigen Linien bei weiterer Steigerung des Kathodenfalles.

Das Hg-Duplet λ 2847—2224 Å. zeigt bei 3000 Volt Kathodenfall in Helium im Verhältnis zu den benachbarten Tripletlinien eine sehr große ruhende Intensität und im Verhältnis zu jenen auch eine erhebliche bewegte Intensität. Bei 15000 Volt Kathodenfall dagegen ist das Verhältnis umgekehrt. Die Dupletlinien zeigen nur mehr eine geringe ruhende und bewegte Intensität, dagegen hat für die Tripletlinien im Verhältnis dazu die bewegte Intensität außerordentlich zugenommen.

Auf Grund dieser Feststellung besteht für uns kein Zweifel mehr, daß die Dupletlinien des Quecksilbers positiv einwertige

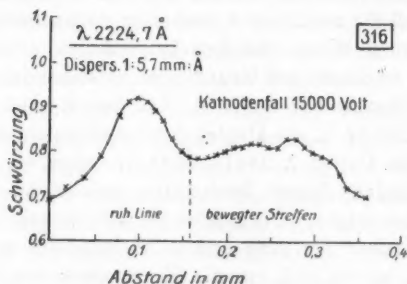


Fig. 24.

Hg-Ionen als Träger haben. Wir haben den Beweis hierfür freilich nicht so wie für die zwei- und dreiwertigen Linien auf Grund des Vergleiches der Kanalstrahlenbilder führen können, da hierfür die Leistungsfähigkeit unseres Spektrographen nicht ausreichte; und wenn wir in Fig. 24 ein Kanalstrahlenbild für die Dupletlinie λ 2224 Å. mitteilen, so wollen wir nur objektiv dartun, daß wir an dieser Linie auch eine bewegte Intensität beobachteten. Gleichwohl besteht für uns kein Zweifel an der Richtigkeit des obigen Analogieschlusses. Immerhin wird es, um auch Fernerstehende zu überzeugen, nötig sein, die Unter-

suchung der Hg-Duplets in den Kanalstrahlen mit einem besseren Spektrographen zu wiederholen.

§ 15. *Ist der Träger der Linie λ 2536,7 Å. das neutrale Hg-Atom?* — Als vor sieben Jahren das Verhalten der Hg-Linie λ 2536,7 Å. in den Kanalstrahlen von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern untersucht wurde, war es noch nicht sichergestellt, daß in den Kanalstrahlen im allgemeinen auch neutrale Atomstrahlen vorkommen. Da sich für das Verhalten dieser Linie ein charakteristischer Unterschied von demjenigen der Tripletlinien ergab, so war damals der Schluß gerechtfertigt, daß sie positiv einwertige Hg-Ionen als Träger habe. Nachdem W. Wien¹⁾ und J. J. Thomson²⁾ den Nachweis erbracht haben, daß in den Kanalstrahlen auch neutrale Strahlen vorkommen und daß sich zwischen diesen und den positiven Strahlen unter Umständen ein bewegliches Gleichgewicht ausbildet, war eine Nachprüfung jenes Schlusses bezüglich der Hg-Linie λ 2536,7 Å. notwendig geworden.

Eine derartige Nachprüfung machte auch das in vorliegender Arbeit gewonnene Resultat erforderlich, daß im Hg-Spektrum ein Duplet vorkommt, dessen Träger das einwertige Hg-Ion ist. Wäre dies auch für die Hg-Linie λ 2536,7 Å. der Fall, so wäre aus spektraler Analogie zu vermuten, daß diese Linie die erste Komponente eines Duplets ist, das die gleiche Wellenzahldifferenz wie das Duplet λ 2847—2224 Å. besitzt. Nun hat zwar Rydberg λ 2536,7 Å. als erste Komponente eines Duplets aufgefaßt; dessen zweite Komponente müßte dann bei λ 2030 Å. liegen. Bei λ 2027 Å. liegt allerdings eine Hg-Linie, indes geht deren Intensitätsänderung, wie wir durch eine eingehende Untersuchung festgestellt haben, durchaus nicht mit derjenigen von λ 2536,7 Å. Bei sehr kleinem Dampfdruck und mäßiger Stromstärke ist diese Linie mehr als zehnmal intensiver als jene; beim Anwachsen des Dampfdruckes und der Stromstärke wächst die Intensität von λ 2027 Å. beträchtlich schneller als diejenige von λ 2537 Å. Es kann darum keinem Zweifel unterliegen, daß die zwei Linien nicht

1) W. Wien, Münch. Ber. 7. März 1908; Ann. d. Phys. 27. p. 1029. 1908; 30. p. 349. 1909.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 16. p. 557. 1908; 18. p. 821. 1909.

Komponenten eines und desselben Duplets sind. Da demnach bei λ 2030 Å. nicht die von Rydberg vermutete zu λ 2536,7 Å. gehörige Linie liegt, so ist erwiesen, daß diese Linie nicht zu den Dupletserien des Quecksilbers gehört. Dagegen kommt im Hg-Spektrum bei λ 1849 Å. eine Linie vor, welche sich hinsichtlich ihrer Intensitätsänderung genau wie die Linie λ 2536,7 Å. verhält. Es liegt darum die bereits von dem einen von uns geäußerte Vermutung¹⁾ nahe, daß λ 2536,7 und 1849 Å. die zwei ersten Glieder einer Serie von Einzellinien seien, deren weitere Glieder im Schumannschen Ultraviolett folgen.

Nun haben, wie aus der früheren und der vorliegenden Untersuchung hervorgeht, die Serien von Triplets positiv zweiwertige, die Serien von Duplets im Hg-Spektrum positiv einwertige Atomionen als Träger. Da liegt die Extrapolation nahe, daß eine Serie von „wirklich“ einfachen Linien im Hg-Spektrum neutrale Hg-Atome als Träger habe.

Ist diese Folgerung richtig, dann dürfen wir für die Linie λ 2536,7 Å. folgendes Verhalten in den Kanalstrahlen erwarten. Insofern neutrale Hg-Strahlen in dieser vorkommen, muß auch die „neutrale“ Linie ebenso wie eine „positive“ Linie eine bewegte Intensität aufweisen. Indes kann diese nur für kleine Geschwindigkeiten einen beträchtlichen Wert annehmen; bei großer Geschwindigkeit wird nämlich die Erschütterung eines neutralen Hg-Strahles infolge eines Zusammenstoßes so groß sein, daß er eine einfache oder mehrfache Ionisierung erfährt. Eine beträchtliche bewegte Intensität ist für λ 2536,7 Å. demgemäß nur im einwertigen Geschwindigkeitsintervall zu erwarten; jedenfalls muß sie hier größer sein als im zweiwertigen Intervall. Ähnliches ist für die ruhende Intensität dieser Linie zu vermuten. Von langsamen Hg- und He-Strahlen können neutrale Hg-Atome durch Stoß noch zur Emission von λ 2536,7 Å. angeregt werden, ohne gleichzeitig ionisiert zu werden; dagegen werden schnellere Kanalstrahlen bei ihrem Stoß auf neutrale Hg-Atome diese in den meisten Fällen ionisieren und damit gleichzeitig ruhende Intensität „positiver“ Linien zur Emission bringen.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 39. p. 1612. 1912.

Mit diesen Erwartungen stimmt nun das wirkliche Verhalten der Hg-Linie λ 2536,7 Å. in den Kanalstrahlen gut überein. Das Verhältnis der ruhenden Intensität von λ 2536,7 Å. zu derjenigen einer benachbarten Tripletlinie ist nämlich bei 3500 Volt Kathodenfall in einer Mischung von Helium und H-Dampf sehr viel größer als bei 15000 Volt Kathodenfall. Die bewegte Intensität von λ 2536,7 Å. ist bei 3500 Volt Kathodenfall beträchtlich, während diejenige einer benachbarten selbst intensiven Tripletlinie nicht merklich ist. Beim Übergang zu einem Kathodenfall von 15000 Volt gewinnt dagegen λ 2536,7 Å. kaum bewegte Intensität, verliert vielmehr; auf der anderen Seite ist diejenige einer Tripletlinie groß geworden. In Fig. 25 ist das Kanalstrahlenbild der Linie λ 2536,7 Å.

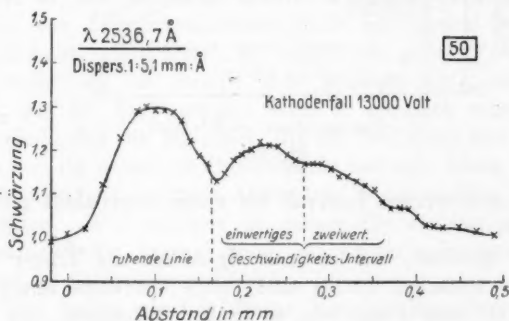


Fig. 25.

nach demselben früher erhaltenen Gitterspektrogramm [50] mitgeteilt, von dem auch die Figg. 15 und 16 abgenommen sind. Wie man sieht, treten deutlich ausgebildet zwei Geschwindigkeitsintervalle¹⁾ in der bewegten Intensität von λ 2536,7 Å. auf, während das Vorkommen eines weiteren Intervalls fraglich ist. In Fig. 26 sind die Schwärzungskurven der zweiwertigen Linien λ 3650 und 3655 Å. zusammen mit derjenigen von

1) Die Intensität im einwertigen Intervall wird von neutralen Hg-Atomen emittiert, welche sich durch einfache Elektronisierung aus ursprünglich einwertigen Ionen gebildet haben, die Intensität im zweiwertigen Intervall von Atomen, welche durch zweifache Elektronisierung aus ursprünglich zweiwertigen Ionen entstanden sind.

λ 2536,7 Å. auf dieselbe Geschwindigkeitsabszisse umgezeichnet. Wie aus ihr zu ersehen ist, besitzt die bewegte Intensität ihr Maximum für die zweiwertige Linie im zweiwertigen, für die vermutlich neutrale Linie λ 2536,7 Å. im einwertigen Intervall; nach Fig. 24 besitzt sie ihr Maximum auch für eine einwertige

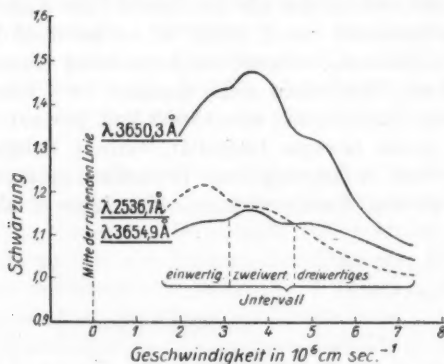


Fig. 26.

Linie im zweiwertigen Intervall bei einem angenähert gleichen Kathodenfall.

Das Resultat, daß neutrale Hg-Atome die Träger einer Serie von einfachen Linien sind, wäre das erste seiner Art und betrifft eine Frage von so großer Bedeutung, daß man sich noch nach anderen Beweisen dafür umsehen muß. Ein Argument dafür, daß die Serien von Duplets und Triplets positive Atomionen als Träger haben, wurde bereits früher¹⁾ von dem einen von uns angeführt, nämlich der Hinweis darauf, daß z. B. die Hg-Triplets bei niedriger Temperatur nicht im Absorptionsspektrum des Hg-Dampfes erscheinen. Dies sei daraus zu erklären, daß Hg-Dampf bei 400° noch nicht ionisiert sei, daß also die Träger der Tripletlinien in ihm noch nicht vorhanden seien. Übertragen wir dieses Argument auf die vermutlich neutrale Hg-Linie λ 2536,7 Å., so haben wir zu folgern, daß diese Linie bereits an dem nicht ionisierten Hg-Dampf als scharfe Absorptionslinie erscheinen müsse. Nun

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 421. 1906.

sind zwar in den letzten Jahren mehrere Mitteilungen über die Absorption von Hg-Dampf bei λ 2536,7 Å. erschienen; indes ist in ihnen nicht genügend scharf bewiesen, daß diese Absorption der Linie λ 2536,7 Å. und nicht einer bei ihr liegenden Bande eigentümlich ist. Wir haben aus diesem Grunde eigene Beobachtungen über die Absorption des Hg-Dampfes bei λ 2536,7 Å. angestellt; an anderer Stelle¹⁾ haben wir genauer darüber berichtet, hier beschränken wir uns auf die Erwähnung des Resultates. Hg-Dampf besitzt bei λ 2540 Å. (Bandenkopf) ein bis λ 2536,7 Å. sich erstreckendes, ziemlich intensives Absorptionsband. Außerdem aber tritt am Ort der Emissionslinie λ 2536,7 Å. eine scharfe Absorptionslinie auf, welche beträchtlich intensiver ist, als der Bandenkopf bei λ 2540 Å.; sie erscheint bereits in reinem gesättigtem Hg-Dampf von Zimmertemperatur (0,001 mm Druck) bei 18 mm Schichtdicke. Nun haben wir zwar nicht geprüft, ob während der Belichtung der Dampf nicht ionisiert war; indes selbst wenn dies der Fall gewesen wäre, so ist doch sehr unwahrscheinlich, daß die Hg-Ionen, die im Verhältnis zur Zahl der neutralen Hg-Atome im Dampftraume nur sehr wenig zahlreich sein können, die intensive Absorption in der Linie λ 2536,7 Å. bewirkten. Wir möchten es darum für so gut wie sicher halten, daß die Linie λ 2536,7 Å. an nicht ionisiertem Hg-Dampf in Absorption erscheint.

Und halten wir mit diesem Resultat das obige Resultat über das Kanalstrahlenverhalten der Linie λ 2536,7 Å. zusammen, so scheint uns kaum mehr ein Zweifel möglich, daß die Hg-Linie λ 2536,7 Å., vermutlich das erste Glied einer Serie von einfachen Linien, das neutrale Hg-Atom als Träger hat.

§ 16. *Resultate.* — Der Träger des Hg-Duplets λ 2847—2224 Å. ist das positiv einwertige Hg-Atomion, der Träger der ersten und zweiten Nebenserie von Triplets das positiv zweiwertige Hg-Atomion. Die Linien λ 4916—4339—4347—4109—4078 Å. haben das positiv dreiwertige Hg-Atomion, die in der negativen Glimmschicht intensiv auftretenden Linien λ 4797—4707—4486—4398 Å. das positiv vierwertige Hg-Atomion als Träger.

1) J. Stark u. G. Wendt, Physik. Zeitschr. 14. p. 566. 1913.

Die Linie λ 2536,7 Å., vermutlich das erste Glied einer Serie von einfachen Linien, hat wahrscheinlich das neutrale Hg-Atom als Träger.

Quecksilberkanalstrahlen in Wasserstoff oder Helium enthalten bei einem Kathodenfall von weniger als 8000 Volt überwiegend ein- und zweiwertige positive Hg-Strahlen, nur sehr wenige dreiwertige Strahlen. Bei einem Kathodenfall von 15000 Volt und darüber treten neben ein- und zweiwertigen Strahlen auch dreiwertige in beträchtlicher Zahl und in spektralanalytisch eben merkbarer Zahl auch vierwertige positive Hg-Strahlen auf.

Zwischen den neutralen Hg-Kanalstrahlen, den ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Strahlen stellt sich unter den Bedingungen, unter welchen die Emission bewegter Intensität erfolgt, ein bewegliches Gleichgewicht her.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden durch Mittel der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften, der Jagor-Stiftung und der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung unterstützt.

Aachen, Phys. Institut d. Techn. Hochschule, 10. Mai 1913.

(Eingegangen 6. Juni 1913.)

2. Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen; von George Jaffé.

Die Theorie der Ionisation in Gasen ist bis jetzt vorwiegend auf Grund der Annahme entwickelt worden, daß es sich um eine gleichmäßige Ionisation des gesamten leitenden Volumens handelt. Während die Abweichungen von der Homogenität des elektrischen Feldes — wo ein solches in Betracht kommt — wiederholt den Anlaß zu tiefgehenden Studien gegeben haben, ist auf die ungleichförmige Anordnung der ursprünglich erzeugten Ionisation wohl nur in dem einen Falle Rücksicht genommen worden, daß die Ionisation auf eine sehr dünne Schicht beschränkt ist — und auch dann meist ohne Berücksichtigung der Diffusionserscheinungen.

Wie wenig aber, selbst im Falle der Ionisation durch Röntgen- oder β -Strahlen, die ursprüngliche Anordnung als homogen angesehen werden darf, zeigen auf das deutlichste die schönen photographischen Aufnahmen von C. T. R. Wilson¹⁾, wenn es auch schon früher — wenigstens für den Fall der Ionisation durch α -Strahlen — aus rein elektrischen Versuchen gefolgert worden war.

Bragg und Kleemann²⁾ wiesen zuerst darauf hin, daß im Falle der Ionisation durch α -Strahlen Sättigung sehr viel schwerer zu erreichen ist, als es die Theorie voraussehen läßt, und daß für hinreichend schwache Ionisationsstärken die Sättigungskurve von der Intensität der Strahlung und der Form der Ionisationskammer unabhängig wird. Beides erklärten sie durch die Annahme einer „anfänglichen Wiedervereinigung“, derzufolge das aus dem gleichen Molekül stammende Ionenpaar eine besondere Tendenz zur Wiedervereinigung hätte;

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 87. p. 277. 1912.

2) W. H. Bragg u. R. D. Kleemann, Phil. Mag. 11. p. 466. 1906;
R. D. Kleemann, Phil. Mag. 12. p. 273. 1906.

erst sehr starke Felder sollten eine vollständige Trennung bewirken können.

Später hat Moulin¹⁾ die durch α -Strahlen erzeugte Ionisation einer eingehenden experimentellen Untersuchung unterzogen und zur Deutung seiner Versuche eine von der Bragg'schen abweichende, von Langevin vorgeschlagene Hypothese herangezogen. Nach dieser sind die Ionen anfänglich nicht gleichmäßig über das ganze Volumen verteilt, sondern finden sich angehäuft in den nahezu geradlinigen Bahnen der α -Teilchen; infolgedessen wird die Wiedervereinigung zunächst viel stärker sein als bei gleichmäßiger Verteilung der gleichen Zahl von Ionen. Nach Langevin besteht also eine vorzugsweise Rückbildung nicht zwischen solchen Ionen, welche aus dem gleichen Molekül stammen, sondern zwischen allen denen, welche einer „Kolonie“, d. h. der Bahn des gleichen α -Teilchens, angehören; im übrigen sollen aber für die Vorgänge in der Kolonie Rekombination und Diffusion in normaler Weise verantwortlich sein.

Moulin hat aus dieser Hypothese eine Reihe von Folgerungen gezogen und durch das Experiment bestätigt gefunden, welche mit der Bragg'schen Annahme nicht vereinbar sind. Darum scheint — für Gase wenigstens — die Langevin'sche Hypothese den Vorzug zu verdienen, obgleich Wheelock²⁾ in einer Experimentaluntersuchung über den gleichen Gegenstand zu dem Schlusse kommt, daß man mit ihr alleine — ohne die Hilfsannahme einer anfänglichen Wiedervereinigung — nicht alle Beobachtungen erklären kann.

Neuerdings sind nun auch vom Verfasser³⁾ die Erscheinungen, die in ionisierten flüssigen Dielektriken beobachtet werden, mit einer Ionisation in Kolonnen in Zusammenhang gebracht worden. Gibt es solche Kolonnen — und daran kann wohl kaum gezweifelt werden — so müssen sogar die

1) M. M. Moulin, Thèses, Paris, Gauthier-Villars 1910, abgedruckt in Ann. de chim. et de phys. VIII. 21. p. 550. 1910 und VIII. 22. p. 26. 1911.

2) F. E. Wheelock, Amer. Journal of Science 30. p. 233. 1910.

3) G. Jaffé, Le Radium 10. p. 126. 1913; auf diese Arbeit wird im folgenden mit dem Buchstaben J und folgender Seitenzahl im Text verwiesen.

daraus sich ergebenden Abweichungen vom normalen Verhalten im flüssigen Medium viel ausgeprägter sein als in Gasen, und können sich möglicherweise schon bei der Ionisation durch β - und γ -Strahlen bemerkbar machen. Messungen von Greinacher¹⁾ und vom Verfasser (J, Tab. V) haben ergeben, daß α -Strahlen in flüssigen Medien scheinbar nur etwa 1000mal so wenig Ionen erzeugen als in Gasen; β -Strahlen dagegen nur etwa 5—10mal so wenig. Dieser Umstand, sowie die langsame Zunahme des Ionisationsstromes, die bei homogenem Felde bei den höchsten Feldwerten immer noch zu beobachten ist, sind vom Verfasser auf die Ionisation in Kolonnen zurückgeführt worden und es wurde auch durch eine vorläufige Rechnung gezeigt, daß die Hypothese im Einklang mit den beobachteten Größenverhältnissen ist.

Alle bisher genannten Abweichungen vom normalen Verhalten ergaben sich aus der Beobachtung von Sättigungskurven. In jüngster Zeit hat nun Plimpton²⁾ auch an direkten Wiedervereinigungsversuchen gezeigt, daß sich selbst bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen, in den ersten Augenblicken (bis zu etwa $\frac{1}{10}$ Sek.) nach Erzeugung der Ionisation, Abweichungen vom normalen Verhalten nachweisen lassen, die wohl nur auf die Inhomogenität der Ionisation zurückgeführt werden können.

Es war zu erwarten, daß die gesamten angeführten Beobachtungen in einheitlicher Weise durch eine Theorie der Ionisation in Kolonnen dargestellt werden könnten. Der Versuch einer solchen Theorie ist im folgenden gegeben; dabei war es unumgänglich, außer der Wiedervereinigung auch die Diffusion zu berücksichtigen. Da sich dadurch die Rechnung wesentlich kompliziert, und da andererseits die darzustellenden Abweichungen vom normalen Verhalten von ganz anderer Größenordnung sind als etwa die aus der Inhomogenität des elektrischen Feldes resultierenden, schien es dem Verfasser gerechtfertigt, sich mit einer näherungsweisen Behandlung des Problems zufrieden zu geben.

1) H. Greinacher, *Physik. Zeitschr.* 10. p. 986. 1909.

2) S. J. Plimpton, *Phil. Mag.* 25. p. 65. 1913.

I. Theorie der Ionisation in Kolonnen bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes.

Den folgenden Entwicklungen liegt die Annahme zugrunde, daß die Bahn eines jeden ionisierenden Teilchens geradlinig ist, und daß nach dem Durchgange eines jeden Teilchens die von ihm erzeugten Ionen beiderlei Zeichens in seiner Bahn angehäuft sind. Der Vorgang in einer einzelnen, so erzeugten Kolonne soll untersucht werden. Die Zeit, welche das ionisierende Teilchen zu seinem Durchgange braucht, darf als verschwindend klein angesehen werden, und die Zeitvariable t soll von diesem Durchgange an gezählt werden. Über die Anordnung der Ionen zur Zeit t_0 kann zunächst keine bestimmte Annahme gemacht werden; es ist anzunehmen, daß bei hinlänglicher Kleinheit des Kolonnendurchmessers die anfängliche Verteilung in ihr keine entscheidende Rolle spielen wird. Geht man aber von der Auffassung aus, daß im Moment der Ionisation das positive und negative Ion mit einer gewissen Heftigkeit auseinandergerissen werden, so wird man eine Anfangsverteilung bevorzugen, welche die Ionen nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetze um die Achse der Kolonne, d. h. die Bahn des ionisierenden Teilchens, angeordnet sein läßt.

Ist kein äußeres Feld vorhanden, wie es zunächst vorausgesetzt werden soll, so bestehen die Änderungen in der sich selbst überlassenen Kolonne in zwei Vorgängen: sie verbreitert sich durch Diffusion, und gleichzeitig nimmt die Zahl der Ionen durch Wiedervereinigung ab, bis alle Ionen molisiert sind. Für beide Vorgänge sollen die üblichen Gesetze mit den sonst gültigen Werten des Diffusionskoeffizienten D und des Wiedervereinigungskoeffizienten α maßgebend sein. Nimmt man noch an, daß beide Ionenarten gleiche Geschwindigkeit haben, und wählt man die Achse der Kolonne zur Achse eines Zylinderkoordinatensystems, so wird sich der Vorgang in der Kolonne nach der folgenden Differentialgleichung abspielen:

$$(1) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) - \alpha n^2.$$

Dabei bedeutet n die Dichte beider Ionenarten, und als einzige Bedingung tritt hinzu, daß sich die Lösung für $t = 0$ auf die noch zu bestimmende Anfangsverteilung reduziert.

Die strenge Behandlung der Gleichung (1) läßt sich bis zu einem gewissen Grade durchführen, liefert aber keine übersichtlichen Resultate. Um solche zu erzielen, soll ein Näherungsverfahren gewählt, und zunächst ein Integral der Gleichung (1) unter Vernachlässigung des Wiedervereinigungsgliedes gesucht werden. Unter dieser Annahme reduziert sich die Gleichung (1) auf die Gleichung der radialen Wärmeleitung in einem Zylinder

$$(1') \quad \frac{\partial n'}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n'}{\partial r} \right).$$

Für diese Gleichung läßt sich ein partikuläres Integral angeben, das für die vorliegenden Zwecke brauchbar ist. Man überzeugt sich leicht, daß

$$(2) \quad n' = \frac{N}{\pi (4 D t + b^2)} e^{-\frac{r^2}{4 D t + b^2}}$$

der Gleichung (1') genügt. Die Gleichung (2) stellt eine Verteilung der Ionen um die Kolonnenachse nach Art des Gauss'schen Fehlergesetzes dar; dabei wächst der Parameter der Verteilung mit der Zeit. Die Zahl der in der Kolonne vorhandenen Ionen eines jeden Zeichens ist zu jeder Zeit N . Es soll nun nur ein Stück der Kolonne von der Länge 1 der Betrachtung unterworfen werden, so daß mit N in der ganzen Arbeit die „lineare Ionisationsdichte“, d. h. die Zahl der Ionen in einer Kolonne *pro Zentimeter* verstanden wird. Der mittlere Abstand aller Ionen von der Achse ist zu einer gegebenen Zeit

$$(3) \quad \bar{r} = \sqrt{\frac{\pi (4 D t + b^2)}{4}},$$

vergrößert sich also — wenn b^2 sehr klein gedacht wird — annähernd proportional der Wurzel aus der Zeit. Zur Zeit $t = 0$ ist die Verteilung

$$(2') \quad n_0' = \frac{N}{\pi b^2} e^{-\frac{r^2}{b^2}},$$

stellt also eine Verteilung nach dem Fehlergesetz mit dem mittleren Abstand

$$(3') \quad \bar{r}_0 = b \sqrt{\frac{\pi}{4}}$$

dar. Würde b in (2) gleich Null gesetzt, so würde zur Zeit $t = 0$ die Zahl der Ionen ihren Wert N behalten, es würde n überall gleich Null sein außer für $r = 0$, und es würde sich eine unendliche Volumendichte n für $r = 0$ ergeben. Das entspräche dann dem idealen Falle, daß alle Ionen zur Zeit $t = 0$ mathematisch genau in der Achse der Kolonne angeordnet wären. In Wirklichkeit wird man einen endlichen, wenn auch kleinen Wert von b anzunehmen haben.

Man darf wohl sagen, daß eine Anfangsverteilung von der Form (2'), mit kleinem, aber endlichem b , bei Abwesenheit bestimmter Anhaltspunkte über den Vorgang der Dissoziation, als die wahrscheinlichste anzusehen ist. Sie soll darum im folgenden als wahrer Anfangszustand der Kolonnen vorausgesetzt werden. Die Gleichung (2) lehrt dann, wie sich eine solche Kolonne unter dem Einflusse der Diffusion allein verändert.

Kommt nun noch die Wiedervereinigung hinzu, so hat das zur Folge, daß einerseits die Form der Verteilungskurven sich anders mit der Zeit ändert, als es (2) entspricht, und daß andererseits die Gesamtzahl N mit der Zeit abnimmt. Da nun aber die durch (2) dargestellte, mit der Zeit zunehmende Verbreiterung der Kolonnen unabhängig ist vom Betrage von N , scheint es berechtigt, die vereinfachende Annahme zu machen, daß die Form der Verteilungskurven durch die Wiedervereinigung nicht beeinflußt wird, sondern nur die Gesamtzahl N der vorhandenen Ionen. D. h., es soll (2) als Lösung auch von (1) angesehen werden, wenn N in geeigneter Weise als Zeitfunktion bestimmt wird. Über die Zulässigkeit dieser Annahme wird an der Hand der erhaltenen Lösung das Nötige zu sagen sein.

Wir machen also die Annahme, daß (2) eine Lösung von 1) ist, wenn N in (3) als variabel mit der Zeit — und n variabel mit der Zeit — angesehen wird. Um diese Zeitfunktion geeignet zu bestimmen, setzen wir (2) in (1) ein, und gelangen so zu der Gleichung:

$$(4) \quad \frac{dN}{dt} \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt+b^2}}}{\pi(4Dt+b^2)} = - \frac{\alpha N^2}{\pi^2(4Dt+b^2)^2} e^{-\frac{r^2}{4Dt+b^2}}.$$

Integriert man diese Gleichung über den ganzen Zylinder von der Höhe 1, von $r = 0$ bis $r = \infty$, so erhält man daraus eine totale Differentialgleichung für N :

$$(5) \quad \frac{dN}{dt} = - \frac{\alpha N^2}{2\pi(4Dt + b^2)}.$$

Diese Gleichung liefert integriert

$$(6) \quad N = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \left(\frac{4Dt + b^2}{b^2} \right)}$$

und demnach ergibt sich als angenäherte Lösung der Gleichung (1) unter den gemachten Annahmen:

$$(7) \quad n = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \left(\frac{4Dt + b^2}{b^2} \right)} \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt + b^2}}}{\pi(4Dt + b^2)}.$$

Die Form der durch (7) dargestellten Verteilungskurven ist die gleiche, wie die am Anschluß an (2) diskutierte; auch der mittlere Abstand der Ionen wird nach wie vor durch (3) gegeben. Für $t = 0$ reduziert sich (7) auf

$$(8) \quad n = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-\frac{r^2}{b^2}}.$$

Während aber bei (2) die Gesamtzahl der vorhandenen Ionen konstant blieb, nimmt sie jetzt nach der Formel (6) ab. Diese Formel ist ähnlich gebaut wie die Formel, welche die Abnahme einer homogenen Volumionisation darstellt; während aber bei dieser der Nenner proportional der Zeit wächst, nimmt der Nenner von (6) nur proportional dem Logarithmus der Zeit zu. Es zeigt sich hierin der Einfluß der Verbreiterung der Kolonnen. Indem diese sich mit zunehmender Zeit mehr und mehr verbreitern und abflachen, wird der Einfluß der Wiedervereinigung immer schwächer.

In hinreichend langer Zeit führt natürlich auch dieser Vorgang zu einer Molisierung sämtlicher Ionen (da die Geschwindigkeit der beiden Ionenarten gleich vorausgesetzt wurde); für $t = \infty$ ist $n = 0$ für alle Werte von r . Aber bevor dieser Zustand erreicht ist, wird — wenn mehrere Kolonnen gleichzeitig vorhanden sind — eine jede Kolonne mit ihren Nachbar-

kolonnen in Berührung treten. Dann erfolgt die weitere Abnahme von N nicht mehr gemäß der Gleichung (6), sondern so, als ob eine annähernd homogene, von allen Kolonnen herrührende Volumionisation vorhanden wäre. Wann dieser Zustand eintritt, hängt natürlich von der Zahl der gleichzeitig vorhandenen Kolonnen ab, und die Zahl der dann noch aus jeder Kolonne übrig gebliebenen Ionen ist bedingt durch die in (7) auftretenden Konstanten, vorwiegend durch N_0 .

Die Diffusion bewirkt also — wie selbstverständlich — einen Ausgleich der ursprünglich vorhandenen Inhomogenitäten in der Anordnung der Ionen; der Ausgleich darf als beendet angesehen werden, wenn eine Kolonne mit ihren Nachbar-kolonnen in Kontakt getreten ist. Insofern dann noch im Mittel ein bestimmter Bruchteil der ursprünglich in einer Kolonne vorhandenen Ionen vorhanden ist, kann man sagen, daß dieser Bruchteil durch Diffusion der Wiedervereinigung in der Kolonne „entronnen“ ist. Diese entronnenen Ionen unterliegen nur noch der allgemeinen Wiedervereinigung, d. h. es ist für jedes dieser Ionen ebenso wahrscheinlich, daß es sich mit einem Ion des anderen Zeichens verbindet, das aus einer anderen Kolonne herrührt, als mit einem, das aus der gleichen Kolonne stammt. Für die entronnenen Ionen gilt das Gesetz der Wiedervereinigung in seiner normalen Form.

Moulin¹⁾ hat gezeigt, wie man aus Versuchen mit Gasen angenähert die Zahl der entronnenen Ionen bestimmen kann, und der Verfasser hat die gleiche Bestimmung für Flüssigkeiten ausgeführt (J., p. 132). Bei Flüssigkeiten ist dabei diese Bestimmung mit erheblicher Genauigkeit ausführbar, obgleich im Falle der Ionisation durch α -Strahlen nur etwa $1/1000$ der ursprünglich gebildeten Ionen der Kolonne entronnen.

Um die Ergebnisse des Experiments mit der Theorie vergleichen zu können, ist es nun zunächst erforderlich, genau festzusetzen, was unter einem entronnenen Ion verstanden sein soll. Man denke sich zu diesem Zwecke eine jede Kolonne mit einem konaxialen Zylinder C vom Radius R umgeben — dabei wird R eine Größe sein, die mit dem mittleren Abstand zweier Kolonnen vergleichbar ist; jedes Ion nun, welches durch

1) M. M. Moulin, Thèses p. 77; vgl. auch Fig. 25 p. 93.

C hinausgelangt, soll als entronnen bezeichnet werden, und die Gesamtheit der aus einer Kolonne entronnenen Ionen heiße der „Diffusionsverlust“ dieser Kolonne.

Nach dieser Definition betragt also der Diffusionsverlust N_1 einer Kolonne

$$(9) \quad N_1 = - \int_0^{\infty} 2 R \pi D \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_R dt = 4 D R^2 \int_0^{\infty} \frac{N(t)}{(4 D t + b^2)^2} e^{-\frac{R^2}{4 D t + b^2}} dt.$$

Führt man hier die folgende Variable ein

$$(10) \quad \xi = \frac{R^2}{4 D t + b^2}; \quad \xi_0 = \frac{R^2}{b^2}; \quad d\xi = - \frac{4 D R^2}{(4 D t + b^2)^2} dt,$$

so wird der Prozentsatz der entronnenen Ionen

$$(11) \quad \frac{N_1}{N_0} = - \int_{\xi_0}^0 \frac{e^{-\xi} d\xi}{1 + \frac{\alpha N_0}{8 \pi D} \lg \frac{\xi_0}{\xi}}.$$

Es wird sich zeigen, daß für ξ_0 ein großer Wert zu wählen ist, um die Versuche richtig wiederzugeben; in diesem Falle würde die im folgenden gegebene Entwicklung des Integrals (11) gänzlich unbrauchbar werden, falls man die Integration bei ξ_0 beginnen ließe. Nun sieht man aber ohne weiteres, daß wegen des Faktors $e^{-\xi}$ große Werte von ξ nichts zu dem Integral beitragen; man kann darum die Integration bei einem kleineren Werte ξ_1 beginnen lassen, und eine einfache Betrachtung lehrt, daß der Fehler im Resultat unter 0,5 Proz. bleibt, wenn man $\xi_1 = 6$ setzt.

Entwickelt man $e^{-\xi}$ nach Potenzen, so folgt durch einfache Umrechnung

$$(12) \quad \frac{N_1}{N_0} = - \int_{\xi_1}^0 \frac{e^{-\xi} d\xi}{1 + \frac{\alpha N_0}{8 \pi D} \lg \frac{\xi_0}{\xi}} = \sum_1^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{e^{\nu a}}{(\nu - 1)!} \operatorname{li} e^{-\nu c}.$$

Dabei ist gesetzt

$$(12') \quad \begin{cases} a = \frac{8 D \pi}{\alpha N_0} + \lg \xi_0, \\ c = \frac{8 D \pi}{\alpha N_0} + \log \xi_0 - \lg \xi_1, \end{cases}$$

und es bedeutet

$$(12'') \quad \operatorname{li} e^x = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-u}}{u} du$$

den Integrallogarithmus. Die numerischen Werte desselben findet man aus Tabellen oder den bekannten Reihen.¹⁾ Namentlich für große Werte von $8D\pi/\alpha N_0$ gestaltet sich die Rechnung dann verhältnismäßig einfach. Immerhin erfordert (12) bei $\xi_1 = 6$ die Berücksichtigung von etwa 20 Gliedern, so daß für die meisten Zwecke eine geometrische Integration von (11) vorzuziehen sein dürfte.

Bevor die Formel (11) mit der Erfahrung verglichen werden kann, ist es notwendig, einige Worte darüber zu sagen, welcher Grad von Annäherung durch die gewählte Behandlung der Gleichung (1) erreicht worden ist. Durch Differentiation der Lösung (7) findet man, daß sie der folgenden Differentialgleichung genügt:

$$(1'') \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) - \alpha \frac{e^{\frac{4}{3}Dt + b^2}}{2} n^2.$$

Die vorgeschlagene Lösung löst also ein dem gestellten verwandtes Problem; man kann nämlich (1'') folgendermaßen interpretieren: der Diffusionsvorgang erfolgt nach dem normalen Gesetz und auch die Wiedervereinigung ist proportional n^2 ; aber der Wiedervereinigungskoeffizient ist nicht konstant. Zu jeder Zeit ist er innerhalb eines gewissen Kreises kleiner, außerhalb desselben größer als α . Der Radius dieses Kreises bestimmt sich durch die Gleichung $e^{r^2/4Dt + b^2} = 2$; im Innern ist der Wiedervereinigungskoeffizient mindestens $\alpha/2$; für sehr große r kann er sehr groß werden, aber das hat keinerlei Bedeutung, weil αn^2 stärker Null wird. In der Tat stimmt der variable Wiedervereinigungskoeffizient von (1'') im Mittel mit α überein; es folgt ja aus der Art, wie die Lösung gewonnen wurde, daß der Gesamtwiedervereinigungsverlust in der ganzen Kolonne durch (1'') richtig wiedergegeben wird. Das ist leicht zu verifizieren, indem man die Lösung (7) in

1) Man vgl. z. B. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln p. 19. 1909. B. G. Teubner. Leipzig.

das letzte Glied von (1) bzw. (1'') einsetzt und über die ganze Kolonne integriert.

Es läßt sich nun eine numerische Grenze für den Fehler bei der Berechnung des Diffusionsverlustes gewinnen, indem man diese Berechnung einmal auf Grund der Gleichung (1), sodann auf Grund der Gleichung (1'') durchführt.

Integriert man (1) über den Zylinder von der Höhe 1 von 0 bis R , integriert man dann nach der Zeit von 0 bis ∞ , so findet man unter Anwendung des Gauss'schen Satzes für den Diffusionsverlust:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{N}_1 &= - \int_0^\infty D \, 2 R \pi \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_R dt = \int_0^R [n]_0^\infty 2 r \pi dr \\ &\quad - \int_0^\infty dt \int_0^R \alpha n^2 2 r \pi dr \end{aligned} \right.$$

und analog aus (1'')

$$(13') \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{N}_2 &= - \int_0^\infty D \, 2 R \pi \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_R dt = \int_0^R [n]_0^\infty 2 r \pi dr \\ &\quad - \int_0^\infty dt \int_0^R \alpha n^2 \frac{e^{\frac{r^2}{4Dt+b}}}{2} 2 r \pi dr. \end{aligned} \right.$$

Setzt man in diese beiden Gleichungen die Lösung (7) ein, integriert erst nach r , dann partiell nach t und führt endlich die Variable (10) ein, so ergibt sich aus (13)

$$(14) \quad \mathfrak{N}_1 = N_0 \left(e^{-\frac{2R^2}{b^2}} - e^{-\frac{R^2}{b^2}} \right) - \int_{2\xi_0}^0 \frac{N_0 e^{-\xi} d\xi}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \frac{\xi_0}{\xi}}$$

und aus (13')

$$(14') \quad \mathfrak{N}_2 = - \int_{\xi_0}^0 \frac{N_0 e^{-\xi} d\xi}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \frac{\xi_0}{\xi}}.$$

Der Ausdruck für \mathfrak{N}_2 stimmt überein mit dem direkt aus (7) gewonnenen Ausdruck (11); der aus der Differentialgleichung (1)

abgeleitete Wert (14) ist von (11) etwas verschieden. Wäre nun (7) ein streng richtiges Integral von (1), so müßte der direkt gewonnene Wert (11) mit dem aus (1) abgeleiteten Wert (14) identisch sein. Der Unterschied zwischen (14) und (11) ist also ein Maß für die Größe, welche der Fehler erreichen kann.

Die numerische Berechnung lehrt nun, daß sich für den in Betracht kommenden Bereich (ξ_0 zwischen 500 und 1000) die Ausdrücke (14) und (14') nicht wesentlich unterscheiden. Bei Gasen (wo $\alpha N_0/8\pi D$ klein ist) beträgt die Abweichung nur 1—2 Proz.; für Flüssigkeiten ($\alpha N_0/8\pi D > 100$) ist die Abweichung größer, etwa 6—8 Proz., aber es ist zu berücksichtigen, daß in diesem Falle der Diffusionsverlust nur etwa $1/1000$ des Wiedervereinigungsverlustes beträgt.

Je größer ξ_0 ist, d. h. je größer der Durchmesser der Zylinder C im Vergleich zum ursprünglichen Durchmesser der Kolonnen ist, desto geringer wird der Unterschied von (14) und (14'). Für die tatsächlich in Betracht kommenden Größenverhältnisse dürfte der Fehler die genannten Grenzen keinesfalls überschreiten.

Aus der Formel (11), die nunmehr mit der Erfahrung verglichen werden soll, ergibt sich, daß der Diffusionsverlust nur von einer Konstanten $\xi_0 = R^2/b^2$ abhängig ist; der absolute Betrag des Kolonnenparameters b kommt nicht in Betracht, sondern nur sein Verhältnis zu der Entfernung R , bis zu welcher ein Ion gelangen muß, um der Kolonne zu enttrinnen. Vergleicht man nun Kolonnen in verschiedenen Medien, so ist aus dem Vorhergehenden zu folgern, daß vergleichbare Verhältnisse bestehen, nicht wenn die Kolonnen einen gewissen gleichen Durchmesser erreicht haben, sondern wenn der Durchmesser das gleiche Vielfache des ursprünglichen geworden ist. Man darf also erwarten, daß die Formel (11) den Diffusionsverlust in verschiedenen Medien richtig wiedergibt, wenn man die einfachste Annahme $\xi_0 = \text{constans}$ einführt und ξ_0 aus den Versuchen bestimmt. Diese Annahme kann nicht streng genommen richtig sein, denn R und damit auch ξ_0 hängen bis zu einem gewissen Grade von der Zahl der Kolonnen pro cm^2 ab; andererseits ist aber für hinreichend große ξ_0 die Formel (11) sehr wenig empfindlich gegen Änderungen von ξ_0 , d. h. wenn die Kolonne erst eine gewisse Breite erreicht hat, ändert

sich die Zahl der in ihr vorhandenen Ionen sehr langsam, und darum ermöglicht die Annahme $\xi_0 = \text{constans}$ einen Vergleich des relativen Einflusses von Diffusion und Rekombination in verschiedenen Medien.

In der folgenden Tab. I sind die aus der Arbeit von Moulin entnommenen Zahlen für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff mit den Beobachtungen des Verfassers an einigen Flüssigkeiten vereinigt und mit der Formel (11) verglichen. Dabei ist der Wert $\xi_0 = 550$ zugrunde gelegt und die Berechnung für die Gase nach Formel (12) für die Flüssigkeiten (s. u.) auf geometrischem Wege durchgeführt. Über die Herkunft der in Betracht kommenden Konstanten α , D , N_0 ist in der zitierten Arbeit (J, p. 132) das Nötige gesagt; von der Anwendung der Formel (11) auf β -Strahlen wurde abgesehen, weil die notwendigen Konstanten nicht hinreichend genau bekannt sind, man vergleiche auch hierzu die genannte Arbeit. Über die Wahl von N_0 für die drei Gase finden sich weiter unten nähere Angaben.

Tabelle I.

Diffusionsverlust in verschiedenen Medien.

Substanz	N_1/N_0	
	beobachtet	berechnet
H ₂	ca. 1,0	0,97
Luft	ca. 0,65	0,62
CO ₂	ca. 0,43	0,39
CS ₂	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Hexan	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
CCl ₄	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{R^2}{b^2} = 550$$

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist so gut, wie sie nach der vorhergehenden Diskussion zu erwarten ist, und es ist bemerkenswert, daß die Formel (11) die tatsächlichen Verhältnisse richtig wiedergibt, obgleich in Wasserstoff nahezu die Gesamtheit, in den Flüssigkeiten nur etwa der tausendste Teil aller Ionen durch Diffusion der Wiedervereinigung entrinnt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß für Flüssigkeiten $\alpha N_0/8\pi D$ größer als hundert ist, und darum in dem Intervall, welches zu dem Integral (11) beiträgt, 1 neben $\alpha N_0/8\pi D$ vernachlässigt werden kann. Für diesen Fall wird also

$$(15) \quad \frac{N_1}{N_0} = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \int_0^{\xi_0} \frac{e^{-\xi} d\xi}{\lg \frac{\xi_0}{\xi}} = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \cdot C,$$

wo C eine Konstante bedeutet, die bei $\xi_0 = 550$ den Wert $C = 0,150$ hat.

Um die Natur der Lösung (7) und den relativen Einfluß der in Betracht kommenden Konstanten zu illustrieren, sind in Fig. 1 einige Kurven auf Grund der gewonnenen Lösung (7)

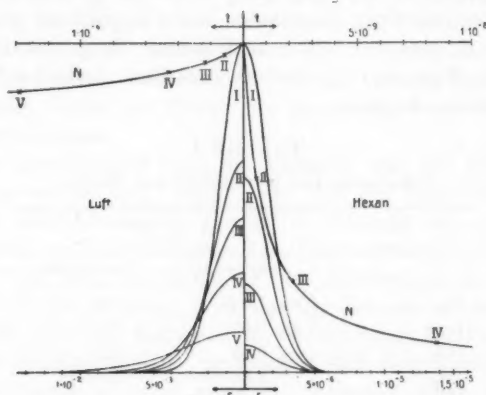


Fig. 1.

berechnet. Die linke Hälfte des Diagrammes bezieht sich auf Luft, die rechte auf Hexan, und es sind für b die später gewonnenen Werte eingesetzt. Die Kurven N geben den Abfall der Ionenzahl mit der Zeit nach Formel (6), und zu den mit römischen Ziffern bezeichneten Punkten auf den Kurven N gehören die ebenso bezeichneten Verteilungskurven (berechnet nach (7)). Die Anfangsdichte n_0 in der Achse beträgt bei Luft $4,87 \cdot 10^9$ Ionen/cm³, bei Hexan $2,51 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm³, so daß in dem flüssigen Medium nahe der Achse etwa jedes zwei-

tausendste Molekül ionisiert ist. Man erkennt aus den Kurven deutlich, wie in Luft der Einfluß der Diffusion, umgekehrt in Hexan der Einfluß der Wiedervereinigung überwiegt: die Verteilungskurven für Luft zeigen eine merkliche Verbreiterung, ohne daß N nennenswert abgenommen hätte, bei Hexan hat N erheblich abgenommen, bevor eine merkliche Verbreiterung stattgefunden hat.

So befriedigend nun auch die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment nach Tab. I ist, so kann man sie doch nicht als endgültig beweisend für die zugrunde gelegte Hypothese ansehen. Die „Zahl der durch Diffusion entronnenen Ionen“ ist gewissermaßen nur eine Fiktion, denn bei gleicher Geschwindigkeit beider Ionenarten und Abwesenheit eines elektrischen Feldes entinnen schließlich und endlich gar keine Ionen der Wiedervereinigung; damit hängt die Unsicherheit über die Annahme $\xi_0 = \text{const.}$ zusammen. Dementsprechend kann auch die Zahl N_1 experimentell gar nicht direkt beobachtet werden: sie muß aus Versuchen mit variabler Feldstärke extrapoliert werden.

Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, das Verhalten der Kolonnen im elektrischen Felde zu untersuchen.

II. Theorie der Kolonnen im elektrischen Felde.

a) Das Feld ist parallel den Kolonnen.

Am einfachsten erledigt sich der Fall, daß die Kolonnen dem elektrischen Felde X parallel sind. Dabei wird hier, wie im folgenden überall vorausgesetzt, daß die Homogenität des Feldes durch die Anwesenheit der Ionen nicht gestört wird.

Da der Diffusionskoeffizient für beide Ionenarten gleich vorausgesetzt wurde, muß auch die Beweglichkeit u für die Ionen beiderlei Zeichens gleich angenommen werden. (Von dieser Voraussetzung läßt sich übrigens die Rechnung frei machen.) Bedeutet nun d die Länge der Kolonne, so ist die Zeit T , die zur vollständigen Trennung der beiden Ionenarten erforderlich ist, gegeben durch

$$(16) \quad T = \frac{d}{2uX}.$$

In dem Teile der Kolonne, in welchem positive und negative Ionen noch in Kontakt sind, ändert sich die Ionenzahl pro Längeneinheit nach Formel (6), denn die Bewegung der Ionen im Felde hat keinen Einfluß auf die Wiedervereinigung.¹⁾ Im Zeitelement dt werden also $2u \cdot X N(t) dt$ Ionen eines jeden Zeichens der Kolonne entzogen, und insgesamt werden durch das Feld n_2 Ionen frei gemacht, wobei

$$(17) \quad n_2 = 2u X N_0 \int_0^T \frac{dt}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \left(\frac{4Dt + b^2}{b^2} \right)}$$

ist.

Insgesamt waren ursprünglich $N_0 \cdot d$ Ionen in der Kolonne vorhanden, also erhält man für das Verhältnis $n_2/N_0 d$ durch einfache Umrechnung

$$(18) \quad Y_1(X) = \frac{n_2}{N_0 d} = \frac{u}{2D} X \frac{b^2}{d} y_1 e^{-y_1} (\operatorname{li} e^{y_1} - \operatorname{li} e^{y_2}),$$

dabei hat die Funktion $\operatorname{li} e^x$ dieselbe Bedeutung wie oben p. 312, Formel (12'') und es ist gesetzt

$$(18') \quad \begin{cases} y_1 = \frac{8\pi D}{\alpha N_0}, \\ y_2 = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} + \lg \frac{4DT + b^2}{b^2}. \end{cases}$$

Das Verhältnis

$$Y_1(X) = \frac{n_2}{N_0 d}$$

als Funktion von X aufgefaßt, stellt nun die gesuchte Sättigungskurve dar für den Fall, daß die Kolonnen dem Felde parallel sind.

Denkt man sich die Kolonnen zwischen parallelen Elektroden, und ist deren Abstand kleiner als der Bereich der verwendeten Strahlenart, so ist unter d natürlich der Plattenabstand zu verstehen, und es ergibt sich, daß die Charakteristik (18) vom Plattenabstand abhängig ist, solange dieser kleiner ist als der Bereich.

1) Vgl. P. Langevin, Ann. de chim. et de phys. VII. 28. p. 289. 1903.

b) Das Feld steht senkrecht zu den Kolonnen.

Für den Fall, daß die Kolonnen senkrecht zum Felde stehen, ist eine neue Betrachtung notwendig. Läßt man die z -Achse des Koordinatensystems mit der Kolonnenachse zusammenfallen, legt das elektrische Feld parallel der x -Achse, bezeichnet man ferner mit n_+ bzw. n_- die Dichte der beiden Ionenarten, so wird das zu lösende Problem durch die zwei folgenden simultanen Differentialgleichungen dargestellt:

$$(19) \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial y^2} \right) \mp u X \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} - \alpha n_+ n_-;$$

dabei ist schon von der Voraussetzung $\text{div } X = 0$ Gebrauch gemacht.

Zur angenäherten Lösung des Systems (19) verfahren wir genau wie bei der Behandlung der Gleichung (1). Vernachlässigt man zunächst das Glied $\alpha n_+ n_-$, so läßt sich wieder ein partikuläres Integral des dann verbleibenden Systems angeben; es lautet:

$$(20) \quad n'_{\pm} = \frac{N}{\pi(4Dt + b^2)} e^{-\frac{(x \mp uXt)^2 + y^2}{4Dt + b^2}}.$$

Das Integral (20) stellt zwei den früher betrachteten analoge, sich allmählich verbreiternde Kolonnen dar, die sich mit der Relativgeschwindigkeit $2uX$ voneinander entfernen. Für $t=0$ stellen sie den gleichen Anfangszustand dar, wie früher.

Es soll nun wiederum vorausgesetzt werden, daß (20) das Problem (19) löst, wenn N in geeigneter Weise als Zeitfunktion bestimmt wird. Um diese Bestimmung auszuführen, setzen wir (20) in (19) ein; berücksichtigt man wieder, daß N nur von t abhängen soll, so ergibt sich dann aus der ersten Gleichung (19):

$$(21) \quad \frac{dN}{dt} e^{-\frac{(x-uXt)^2 + y^2}{4Dt + b^2}} = - \frac{\alpha N^2}{\pi^2(4Dt + b^2)^2} e^{-\frac{2u^2 X^2 t^2}{4Dt + b^2}} e^{-\frac{2(x^2 + y^2)}{4Dt + b^2}}.$$

Integriert man nun hier über den ganzen, unendlich ausgedehnten Zylinder von der Höhe 1, so findet man als Differentialgleichung für N :

$$(22) \quad \frac{dN}{dt} = - \frac{\alpha N^2}{2\pi(4Dt + b^2)} e^{-\frac{2u^2 X^2 t^2}{4Dt + b^2}}.$$

Diese unterscheidet sich von der früher behandelten durch den Exponentialfaktor und hat als Lösung:

$$(23) \quad N(t) = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{2\pi} \int_0^t \frac{e^{-\frac{2u^2 X^2 t^2}{4Dt + b^2}}}{4Dt + b^2} dt}.$$

Der Wert von (23) für N in (20) eingesetzt, ergibt die gesuchte, angenäherte Lösung von (19).

Die Funktion (23) würde sich durch geometrische Quadraturen unschwer auswerten lassen; das Wesentliche an der Lösung (23) ist aber, daß N nicht mehr mit zunehmender Zeit dem Werte Null, sondern einem definierten Endwert zustrebt. Dieser Endwert ist natürlich Funktion von X und gibt die Zahl von Ionen an, welche der Kolonne durch das Feld X entzogen werden.

Bezeichnen wir ihn mit N_∞ , so ist

$$(24) \quad N_\infty = \frac{N_0}{1 + F(X)},$$

wobei gesetzt ist

$$(25) \quad F(X) = \frac{\alpha N_0}{2\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2u^2 X^2 t^2}{4Dt + b^2}}}{4Dt + b^2} dt.$$

Diese Funktion $F(X)$ läßt sich nun am einfachsten durch die beiden sukzessiven Substitutionen

$$(25') \quad \begin{cases} 4Dt + b^2 = y, \\ \frac{2u^2 X^2}{16D^2} \frac{(y - b^2)^2}{y} = s \end{cases}$$

auf die folgende Form bringen:

$$(26) \quad F(X) = \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{x}} S(z);$$

dabei ist gesetzt

$$(26') \quad z = \frac{b^2 u^2 X^2}{2D^2}$$

und es bedeutet

$$(26'') \quad S(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-s} ds}{\sqrt{s \left(1 + \frac{s}{x}\right)}}$$

die aus der Theorie der Zylinderfunktionen bekannte Transzendente. Entwicklungen dieser Funktion für kleine und große z findet man bei „Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der theoretischen Physik“, Bd. I p. 184 und p. 191. Auch lassen sich die Tabellen bei Jahnke und Emde p. 135 benutzen, wenn man den Zusammenhang berücksichtigt

$$S(z) \sqrt{\frac{\pi}{z}} e^{-\frac{z}{2}} = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}\left(\frac{iz}{2}\right).$$

Setzt man nun (26) in (24) ein, so ergibt sich

$$(27) \quad Y_2(X) = \frac{N_\infty}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z}} \cdot S(z)},$$

und $Y_2(X)$ stellt nun die Sättigungskurve für den hier betrachteten Fall dar, unter der Voraussetzung, daß Wiedervereinigung nur zwischen Ionen einer und derselben Kolonne stattfindet. Der durch $Y_2(X)$ dargestellte Bruchteil aller ursprünglich vorhandenen Ionen unterliegt nun noch der allgemeinen Wiedervereinigung mit den Ionen, die aus anderen Kolonnen stammen. Man könnte dem noch Rechnung tragen, indem man den Anteil $Y_2(X)$ unter Berücksichtigung der Zahl der Kolonnen als homogene Volumionisation behandelt, aber für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung ist das unnötig, da — wie sich zeigen wird — die Sättigung für allgemeine Wiedervereinigung bei sehr viel niedrigeren Feldwerten erreicht wird, als die Sättigung nach Formel (27).

Es sei noch erwähnt, daß die Formel (27) unabhängig ist von der Länge der Kolonne. Für $X=0$ liefert (27) natürlich $N_\infty = 0$; für $X=\infty$ wird $S(z) = 1$ und $N_\infty = N_0$.¹⁾ Der Grad der durch (27) dargestellten Näherung dürfte noch besser sein als bei dem früher behandelten Fall, weil die Lösung mit zunehmenden Feldwerten sich mehr und mehr der streng richtigen Lösung (20) nähert.

c) Bei beliebiger Richtung des Feldes.

Der allgemeine Fall, daß die Achse der Kolonne mit dem Felde den Winkel φ einschließt, erledigt sich auf Grund der beiden behandelten Spezialfälle.

1) Für $z = 50$ ist $S(z) = 0,995$; für hinreichend große X darf man also (27) durch die Näherungsformel (27') p. 334 ersetzen.

Bezeichnet man wieder mit d die Länge der Kolonne, so wird die zur vollständigen Trennung in der Kolonnenrichtung erforderliche Zeit

$$(28) \quad T = \frac{d}{2 u X \cos \varphi}.$$

Die Achsen der positiven und negativen Kolonne trennen sich mit der Relativgeschwindigkeit $2 u X \sin \varphi$; folglich wird die Ionenanzahl pro Längeneinheit $N'(t)$ in dem Teil der Kolonne, in dem positive und negative Ionen noch miteinander in Kontakt sind, gegeben durch die Formel (23), wenn man darin X durch $X \sin \varphi$ ersetzt. Die Gesamtzahl n_3 der Ionen, welche das Feld X aus der Kolonne befreit, wird demnach

$$(29) \quad n_3 = 2 u X \cos \varphi \int_0^T N'(t) dt,$$

und die Sättigungskurve wird in diesem Falle

$$(30) \quad Y_3(X) = \frac{n_3}{d N_0} = \frac{2 u X \cos \varphi}{d} \int_0^T \frac{dt}{1 + \frac{\alpha N_0}{2 \pi} \int_0^t \frac{e^{-\frac{2 u^2 X^2 \sin^2 \varphi t^2}{4 D t + b^2}}}{4 D t + b^2} dt}.$$

Die Auswertung dieser Funktion durch geometrische Methoden begegnet keiner prinzipiellen Schwierigkeit; sie dürfte aber in den meisten Fällen entbehrlich sein. Denn für kleine Werte von X schmiegt sich die Kurve 30 der Formel (18) an, wenn man darin X durch $X \cos \varphi$ ersetzt, und für größere Werte von X nähert sich Y_3 von größeren Werten aus der Formel (27), wenn man darin X durch $X \sin \varphi$ ersetzt.

Es ist nämlich

$$(31) \quad Y_3(X) \cong \frac{2 u X \cos \varphi}{d} \int_0^T \frac{dt}{1 + \frac{\alpha N_0}{8 \pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z'}} S(x')},$$

wobei

$$(31') \quad z' = \frac{b^2 u^2 X^2 \sin^2 \varphi}{2 D^2}$$

gesetzt ist; also wegen der Konstanz des Integrandus:

$$(32) \quad Y_3(X) \cong \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{x'}} S(x')} = \frac{N'_\infty}{N_0}.$$

Auch eine obere Grenze für $Y_3(X)$ kann man angeben. Es läßt sich nämlich leicht zeigen, daß $N'(t)$ seinen Endwert N'_∞ bis auf einen zu vernachlässigenden Betrag erreicht hat, wenn

$$\frac{2 u^2 X^2 \sin^2 \varphi t^2}{4 D t + b^2} = 6$$

geworden ist.

Bezeichnet man den Wert von t , der sich aus dieser Gleichung berechnen läßt, mit τ , so ist

$$(33) \quad Y_3(X) \cong \frac{\tau}{T} + \frac{T - \tau}{T} \frac{N'_\infty}{N_0},$$

wie sich leicht ergibt, wenn man in dem Integral (30) für das Intervall Null bis τ den zu großen Wert 1 einsetzt.

Die Berechnung ergibt nun, daß in den meisten Fällen, d. h. für nicht zu kleine Werte von X und φ , die Formeln (32) und (33) sich nicht nennenswert unterscheiden (einige Beispiele sind weiter unten gegeben), so daß man dann setzen darf

$$(32') \quad Y_3(X) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{x'}} S(x')}, \quad z' = \frac{b^2 u^2 X^2 \sin^2 \varphi}{2 D^2}.$$

III. Vergleich mit den Versuchsergebnissen.

a) α -Strahlen in Gasen.

Die im vorhergehenden gewonnenen Formeln sollen nun zunächst mit den von Moulin aufgenommenen Sättigungskurven in Luft und Kohlensäure verglichen werden. Die Konstante b , die ja ein Maß für den ursprünglichen Kolonnendurchmesser ist, muß aus den Versuchen bestimmt werden. Die außerdem in Betracht kommenden Konstanten α , D , u , N_0 sind bekannt; da der Quotient u/D bei konstanter Temperatur für verschiedene Substanzen gleich ist, und die Quotienten $\alpha/D \propto \alpha/u$ nach der Langevinschen Beziehung für Gase bei hohen Drucken und Flüssigkeiten nicht sehr variieren, bedingt N_0

hauptsächlich den Unterschied zwischen den Sättigungskurven verschiedener ionisierter Medien. Nun ist die Zahl der pro cm erzeugten Ionen bei α -Strahlen Funktion des Abstandes der Strahlungsquelle von der Ionisationskammer; diese Funktion, wie auch die Absolutbeträge sind wohl noch nicht ganz mit der wünschenswerten Genauigkeit bekannt. Es kann darum sehr wohl sein, daß späterhin eine Korrektion an den gewählten N_0 -Werten anzubringen ist; das macht nun keineswegs die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment illusorisch; es würden dann nur die Konstanten b anders bestimmt werden müssen, und zwar bewirkt eine Änderung von N_0 eine stärkere Änderung von b .

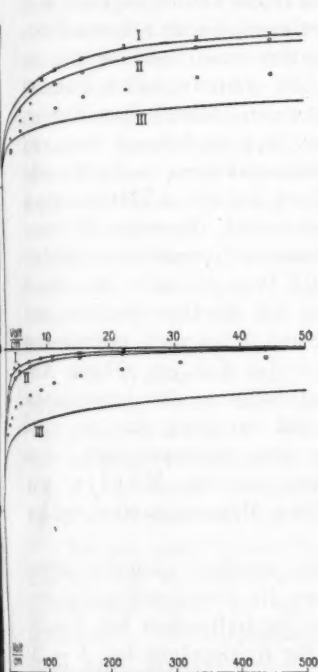
Die Versuche von Moulin sind mit einem Poloniumpräparat ausgeführt; dieses befand sich in 2,3 cm Entfernung von der Mitte der Ionisationskammer, welche 0,4 cm Tiefe hatte. Legt man für die von einem Polonium- α -Teilchen in Luft erzeugte Ionenzahl den von Rutherford¹⁾ akzeptierten Wert $1,63 \cdot 10^5$ zugrunde, und berücksichtigt man dann die von Moulin gegebene Form der Ionisationskurve des Poloniums für einen Kondensator von 4 mm Tiefe²⁾, so gelangt man zu dem Werte $N_0 = 4,9 \cdot 10^4$. Dieser Wert ist im folgenden (wie schon oben p. 315) der Rechnung zugrunde gelegt. Da die geometrische Anordnung bei den Moulinischen Versuchen für verschiedene Gase die gleiche war, ergibt sich der Wert für andere Gase aus dem für Luft und dem Verhältnis der Sättigungsstromstärken. Man findet so $N_0 = 9,13 \cdot 10^4$ für CO_2 und $N_0 = 1,4 \cdot 10^4$ für Wasserstoff.

Die der Rechnung zugrunde gelegten Werte von b^2 sind $3,2 \cdot 10^{-6}$ für Luft und $1,4 \cdot 10^{-6}$ für Kohlensäure. Mit den angegebenen Konstanten sind die Kurven der Fig. 2 für Luft und Fig. 3 für CO_2 berechnet. Die Kurven I entsprechen, wie bei Moulin, dem Fall, daß die α -Strahlen senkrecht zu dem Feld stehen; sie sind nach Formel (27) berechnet. Die Kurven III — für Parallelität zwischen Strahlen und Feld — sind nach (18) berechnet. Endlich die Kurven II, welche dem Falle $\varphi = 45^\circ$ entsprechen, sind gemäß Formel (32') berechnet.

1) E. Rutherford, *Radioactive Substances*. Cambridge 1913. p. 164.

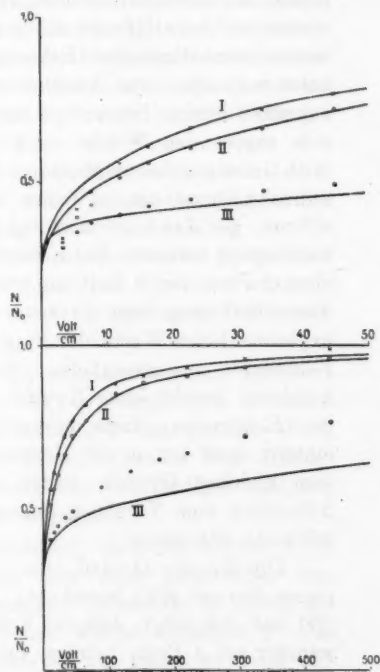
2) M. H. Moulin, *Thèses* p. 22.

Die Beobachtungen von Moulin sind in die theoretischen Kurven eingetragen. Die Kurven I stimmen für Luft, von etwa $X = 10$ Volt/cm an, für CO_2 von etwa $X = 20$ Volt/cm



I Feld senkrecht zu den Strahlen,
 II Feld unter 45° ,
 III Feld parallel zu den Strahlen.
 × Beobachtungen von Moulin,
 ○ " " "
 ● " " "
 Luft von 750 mm Druck mit
 α -Strahlen.

Fig. 2.



I Feld senkrecht zu den Strahlen,
 II Feld unter 45° ,
 III Feld parallel zu den Strahlen.
 × Beobachtungen von Moulin,
 ○ " " "
 ● " " "
 Kohlensäure von 750 mm Druck mit
 α -Strahlen.

Fig. 3.

an, gut mit den beobachteten Werten überein. Es wurde schon erwähnt, daß in den abgeleiteten Formeln die allgemeine

Wiedervereinigung unberücksichtigt geblieben ist, demgemäß muß für niedrige Werte von X , wo noch allgemeine Rekombination stattfindet, die theoretische Kurve größere Werte liefern, als die experimentelle, wie es in der Tat der Fall ist. Will man einen Anhaltspunkt dafür gewinnen, bis zu welchen Feldwerten die allgemeine Rekombination eine Rolle spielt, so kann man als erste Annäherung die Thomsonsche Parabel zugrunde legen. Setzt man die aus den theoretischen Kurven sich ergebenden Werte — unter Berücksichtigung der von Moulin angegebenen absoluten Stromstärken — in die Thomsonsche Formel ein, so gehen in Luft bei $X = 1$ Volt/cm etwa 4 Proz., bei $X = 5$ nur noch 0,2 Proz. durch allgemeine Wiedervereinigung verloren. Bei Kohlensäure sind die analogen Zahlen etwa 1 Proz. bei 5 Volt/cm und 0,3 Proz. bei $X = 10$. Nach dieser Rechnung wäre zu erwarten, daß die theoretischen und experimentellen Werte der Figg. 2 und 3 bei noch niedrigeren Feldwerten zusammenfielen, als es der Fall ist. Diese Abweichung beruht ohne Zweifel auf Diffusion der Ionen nach den Elektroden; diese bewirkt, daß Sättigung erst zu spät eintritt, und ist in der Rechnung nicht berücksichtigt. Aus dem gleichen Grunde zeigen auch die von Moulin mit β -Strahlen zum Vergleich angestellten Messungen eine viel zu schlechte Sättigung.

Die Kurven II sind, wie schon erwähnt, nach der ungenauen Formel (32') berechnet; aber die Berücksichtigung von (32) und (33) lehrt, daß der Fehler für Luft schon bei $X = 20$ weniger als 1 Proz. beträgt, und für Kohlensäure bei $X = 30$ weniger als 2 Proz., so daß von der Berechnung nach (30) abgesehen werden konnte, da ja bei niedrigeren Feldwerten keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erwarten ist. Die Übereinstimmung bei den Kurven II beweist übrigens nichts Neues, da schon Moulin gezeigt hat, daß sich die Kurven II aus den Kurven I ableiten lassen durch diejenige Transformation, welche von (27) zu (32') führt.

Die Kurven III zeigen einen ganz anderen Verlauf als die Moulinschen Beobachtungen. Der Grund dafür liegt in der mangelnden Parallelität der Strahlen in den Moulinschen Experimenten. Die Strahlen bildeten im Mittel einen Winkel von etwa 5° mit dem Felde, und in diesem Falle hat die

normale Komponente schon einen merklichen Einfluß. In der Tat hat Moulin gezeigt, daß seine Kurven III sich in befriedigender Weise erklären lassen, wenn man sie — unter Berücksichtigung der Strahlenverteilung — aus den Kurven I ableitet. Die Abweichung seiner Kurven III von den theoretischen beweist also nichts gegen die Richtigkeit der letzteren. Trotzdem bedarf dieser Punkt einer weiteren experimentellen Aufklärung, da Wheelock¹⁾ von Versuchen berichtet, die bei genauer Parallelität zwischen Feld und Kolonnen von den Moulinschen nicht sehr abweichende Kurven lieferten. Versuche in dieser Richtung sind vom Verfasser geplant; sollte sich bei besserer Kanalisierung keine Annäherung an die theoretische Kurve III ergeben, so ist vermutlich N_0 zu hoch bestimmt. Denn gegen Änderungen von N_0 ist Formel (8) empfindlich, während sie von b nur in geringem Grade abhängig ist.

Für Wasserstoff sind, in Übereinstimmung mit Moulins Ergebnissen, keine merklichen Abweichungen vom normalen Verhalten zu erwarten. Wählt man für b^2 den gleichen Wert, wie bei Luft (vermutlich ist ein 16 mal so großer Wert richtig! s. w. u.), so würde die Abweichung von vollständiger Sättigung bei $X = 10$ nur etwa 0,4 Proz. betragen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Kurven I, II und III für niedrige Potentiale sehr nahe beieinander verlaufen, und schon für sehr niedrige Potentiale zu einem gemeinsamen, verhältnismäßig hohen Werte ansteigen.²⁾ Das heißt also: ein gewisser Prozentsatz der Ionen wird der Kolonne schon durch sehr schwache Felder, und unabhängig von dessen Richtung entzogen. Das sind die Ionen, die früher als „durch Diffusion entronnen“ bezeichnet wurden, und dieser Begriff gewinnt also hier eine neue, realere Bedeutung. Die Werte, gegen welche die drei Kurven zu konvergieren scheinen, stimmen auch nahezu mit den nach Formel (11) (vgl. Tab. I) berechneten überein.

1) F. E. Wheelock, l. c. p. 246.

2) Für $X < 0,25$ Volt/cm verlaufen sogar die Kurven III über den Kurven I und II.

b) β - und γ -Strahlen in Gasen.

Es kann sich die Frage erheben, ob die entwickelten Formeln auch auf die Ionisation durch β -Strahlen anwendbar sind, da diese keinen geradlinigen Verlauf haben. Immerhin zeigen die Photographien von C. T. R. Wilson, daß der Verlauf der β -Strahlen über hinreichend lange Stücke geradlinig ist, um die Anwendung der Formeln zu gestatten; nur wird der Vergleich mit der Erfahrung dadurch erschwert, daß N_0 für β -Strahlen nur sehr ungenau bekannt ist, und daß sich im voraus nichts darüber aussagen läßt, inwieweit die *anfängliche* Richtung der β -Strahlen für die Charakteristik entscheidend ist. Noch weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei γ -Strahlen, weil die Ionisation in diesem Falle vermutlich ausschließlich durch die sekundär erzeugten β -Strahlen hervorgerufen wird, und diese einen ganz gewundenen Verlauf haben; die hier entwickelte Theorie kann darum auch in diesem Falle nur als eine erste, grobe Annäherung angesehen werden.

Der Wert von N_0 ist bei β -Strahlen in Luft von Atmosphärendruck von der Größenordnung $100^{1)}$ und auch bei den sekundären β -Strahlen dürfte N_0 im Mittel nicht sehr viel größer sein; bei diesen Werten ist kein Einfluß der ursprünglichen Inhomogenität der Ionisierung auf die Sättigungskurve zu erwarten. Dagegen ist dieses wohl der Fall bei einem Druck von mehreren Atmosphären, und neuere Versuche haben in der Tat gezeigt, daß die dann zu beobachtenden Sättigungskurven sich mehr und mehr von dem normalen Verhalten (wie es etwa nach der Thomsonschen Parabel zu erwarten wäre) entfernen.

Aus den oben angeführten Gründen lassen sich φ und N_0 nicht voraussagen; man tut darum am besten, die Kurven nach Formel (32') zu berechnen und N_0 und $b \sin \varphi$ als zwei aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten anzusehen; dabei bedeutet $\sin \varphi$ einen gewissen Mittelwert, der für die betreffenden Versuche maßgebend ist. Man wird erwarten, daß $\sin \varphi$ bei β -Strahlen noch gewisse Vorzugswerte zeigen

1) H. Geiger u. F. Kovarik, Phil. Mag. 22. p. 604. 1911; H. Eve, Phil. Mag. 22. p. 551. 1911; S. Bloch, Ann. d. Phys. 38. p. 559. 1912.

wird, sich aber bei γ -Strahlen dem Werte $\overline{\sin \varphi} = \pi/4$ nähert, wie er näherungsweise gelten müßte, wenn alle Strahlenrichtungen gleichmäßig vertreten wären.

In der folgenden Tab. II sind zwei Versuchsreihen von Laby und Kaye¹⁾ mit theoretisch berechneten Kurven verglichen. Labys Versuche beziehen sich auf Luft bei 8 und 15 Atm.; die Strahlung bestand aus harten Strahlen, d. h. also β - und γ -Strahlen, welche zwar nicht kanalisiert waren, aber im wesentlichen parallel dem Felde den Kondensator durchsetzten. Die Konstanten sind folgendermaßen angenommen

$$(34) \quad N_0 = 833 \cdot p; \quad b \overline{\sin \varphi} = 0,527 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{p},$$

wobei p in Atmosphären gerechnet ist. Die angesetzte Abhängigkeit vom Druck ist zu erwarten, da N_0 umgekehrt proportional der mittleren freien Weglänge, und b direkt proportional derselben anzunehmen ist. Ferner muß berücksichtigt werden, daß sich der Quotient $\alpha/D \propto \alpha/u$ wie die Langevinsche Zahl s mit dem Drucke ändert (d. h. also für 8 Atm. $\frac{1}{0,27} = 3,7$ mal so groß ist, wie bei 1 Atm., und sich dann nicht mehr ändert)²⁾, und daß u/D unabhängig vom Druck ist.

Tabelle II.

Druck: 8 Atm.			Druck: 15 Atm.		
Feld in Volt/cm	N/N_0		Feld in Volt/cm	N/N_0	
	beob.	ber.		beob.	ber.
100	0,84	0,865	500	0,875	0,870
500	0,92	0,958	1000	0,920	0,931
1000	0,985	0,985	1500	0,957	0,961
1500	1,00	0,996	2000	0,981	0,977
2000	1,00	1,00	2500	0,996	0,988
∞		1,018	3000	0,998	0,994
			3500	1,00	1,00
			∞		1,034
Werte der Konstanten	$\frac{\alpha N_0}{8 \pi D} = 0,045;$		$\frac{\alpha N_0}{8 \pi D} = 0,0843; (\overline{b \sin \varphi})^2 = 1,24 \cdot 10^{-9}$		
	$(\overline{b \sin \varphi})^2 = 4,36 \cdot 10^{-7}$				

1) T. H. Laby u. G. W. C. Kaye, Phil. Mag. 16. p. 879. 1908.

2) Vgl. J. J. Thomson, Conduction of Elektr. through Gases. 2nd Ed. p. 73.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß für die Richtung der Strahlen ein Mittelwert eingesetzt ist. Der Wert $N_0 = 833$ für 1 Atm. erscheint hoch, aber nicht unmöglich, wenn man berücksichtigt, daß C. T. R. Wilsons Zählungen (l. c.) bei sekundären β -Strahlen Werte zwischen den Grenzen 150 und 2160 ergeben haben. Der hier gefundene Wert von b ist bei einer Atmosphäre vergleichbar mit dem für α -Strahlen gefundenen $b = 1,79 \cdot 10^{-3}$; beide Werte wären gleich groß für $\sin \varphi = 0,294$. Der Versuch gestattet keine Entscheidung darüber, welcher Wert von $\sin \varphi$ einzusetzen ist.

Neuerdings hat Florance¹⁾ Luft bei hohen Drucken, bis zu 70 Atm., mit β -Strahlen von Ur X ionisiert und die Sättigungskurven aufgenommen. Jede einzelne seiner Kurven kann durch Formel (32') wiedergegeben werden bei passender Wahl der Konstanten; aber diese stehen für verschiedene Drucke nicht in der zu erwartenden einfachen Beziehung. Die Floranceschen Kurven sind einander ähnlich, und das kann nach der vorliegenden Theorie, und wohl nach jeder Theorie, die N_0 zur Erklärung heranzieht, unmöglich der Fall sein. Die Kurven müssen mit zunehmendem Druck eine immer schwerer erreichbare Sättigung aufweisen; vielleicht sind die Floranceschen Versuche in dieser Beziehung durch Diffusion nach der einen Elektrode oder durch mangelnde Homogenität des Feldes entstellt, denn die Strahlungsquelle befand sich sehr nahe der einen Elektrode und es war kein Schutzring angebracht worden.

Die Kurve für 70 Atm. ist mit den folgenden Konstanten

$$(35) \quad N_0 = 70 \cdot 212; \quad b \sin \varphi = 0,358 \cdot \frac{1}{70} \cdot 10^{-3}$$

berechnet worden, und die Beobachtungen in Fig. 5 in die theoretische Kurve eingetragen. Der Wert von b , der sich aus (35) für Atmosphärendruck ergeben würde, ist wieder von gleicher Größenordnung wie für α -Strahlen; der Wert $N_0 = 212$ für eine Atmosphäre ist wesentlich höher, als die Bestimmung von Geiger und Kovarik²⁾, die für Uranium den Wert $N_0 = 78$ angeben; aber bei den Versuchen von Florance

1) D. C. H. Florance, Phil. Mag. 25. p. 172. 1913.

2) H. Geiger u. F. Kovarik, Phil. Mag. 22. p. 604. 1911. Der Wert von Bloch (l. c.) $N_0 = 54$ ist noch niedriger.

spielen sicherlich Sekundärstrahlen und γ -Strahlen eine erhebliche Rolle. Auch kann man nicht erwarten nach der hier angestellten Berechnung mehr als die Größenordnung festzustellen.

c) Flüssige Dielektrika.

Der Verfasser hat schon vor längerer Zeit gezeigt¹⁾, daß bei Ionisation von flüssigen Dielektriken mit harten, also vorwiegend γ -Strahlen, die Beziehung zwischen Potential e und Strom i durch eine Gleichung von der folgenden Form gegeben wird:

$$(36) \quad i = f(e) + c \cdot e.$$

Dabei stellt $f(e)$ den „sättigbaren“ Anteil der Ionisierung dar, welcher oberhalb etwa 800 Volt/cm konstant bleibt, und c bedeutet eine Konstante, so daß der Verlauf der Stromkurve für große Feldwerte linear ist.

Die Konstante c erwies sich als stark abhängig vom Reinheitsgrad der Flüssigkeit und von der Temperatur, so daß der Verfasser anfangs den Schluß gezogen hat, der Stromanteil $c \cdot e$ rühre ausschließlich von elektrolytischen Verunreinigungen her. Das ist jedoch nicht der Fall; auch die reinsten Flüssigkeitsproben zeigen bei *homogenem Felde* den linearen Anstieg.²⁾ Diesen hat der Verfasser darum neuerdings (J. p. 134) mit dem Umstand in Zusammenhang gebracht, daß nur ein Bruchteil der ursprünglich erzeugten Ionen in Flüssigkeiten zur Beobachtung gelangt, und hat als Erklärung für beide Erscheinungen die Langevinsche Hypothese der Ionisation in Kolonnen vorgeschlagen. Danach bestände der sättigbare Anteil aus den durch Diffusion entronnenen Ionen und der langsame Anstieg des Sättigungswertes käme dadurch zustande, daß elektrische Felder von zunehmender Stärke den Kolonnen mehr und mehr Ionen entziehen.

Wenn diese Erklärung zutrifft, so müssen die hier entwickelten Formeln die Beobachtungen quantitativ erklären

1) G. Jaffé, Journ. de Phys. (4) 5. p. 262. 1906; Ann. d. Phys. 25. p. 257. 1908.

2) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 32. p. 175. 1910.

können. Leider sind die bisherigen Beobachtungen fast ausschließlich mit γ -Strahlen angestellt, und in dem Falle von γ -Strahlen ist die Anwendbarkeit der Formeln aus den oben auseinandergesetzten Gründen am fraglichsten. Es sollen darum zuerst einige neue Beobachtungen an Hexan mit α - und β -Strahlen mitgeteilt werden; es wird sich ergeben, daß der generelle Charakter der Sättigungskurven von der Strahlenart unabhängig ist, und nur die quantitativen Verhältnisse mit der Art der Strahlen variieren — beides Ergebnisse, welche mit der Theorie in Einklang sind.

Die in Tab. III mitgeteilte Stromkurve *A* ist das Mittel von mehreren Beobachtungen, die an Lösungen von Ra-Emanation in Hexan zwischen Elektroden von 2 mm Abstand angestellt wurden. Die Versuche sind im Laboratorium der Frau Curie in Paris ausgeführt. Kurve *B* ist unter analogen Bedingungen mit β -Strahlen des Radiums aufgenommen, und zwar von Hrn. W. Mies im Curieschen Laboratorium. Der Verfasser möchte Hrn. Mies auch an dieser Stelle seinen Dank dafür aussprechen, daß er ihm seine Versuchsergebnisse zur Verfügung gestellt hat.

Tabelle III.

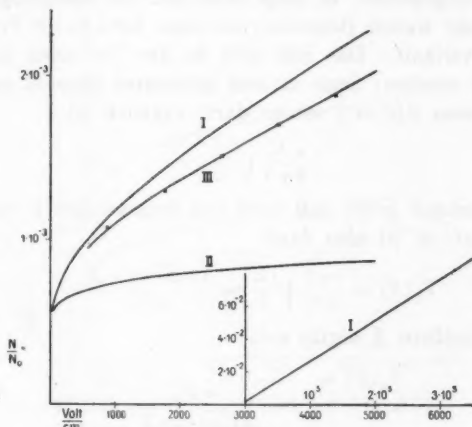
Hexan mit α - und β -Strahlen, die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Feld \pm Volt/cm	440	880	1000	1320	1760	2640	3520	4400
<i>A</i> α - u. β Strahlen	—	0,977	[1,00]	—	1,12	1,245	1,355	1,458
<i>B</i> β -Strahlen	0,880	0,990	[1,00]	1,05	1,10	1,18	—	1,32
<i>C</i> α -Strahlen	—	0,956	[1,00]	—	1,152	1,35	1,525	1,68

Die Versuche *A* und *B* sind mit sorgfältigst gereinigtem Hexan angestellt; die Form der Kurven erwies sich als in weiten Grenzen unabhängig von der Ionisationsstärke, so daß für die beobachteten Stromwerte ausschließlich die Wiedervereinigung in Kolonnen maßgebend ist. — Da nun bekannt ist (J. Tab. IV), daß bei 1000 Volt/cm nur 38,6 Proz. der von der Emanation erzeugten Ionisation von α -Strahlen herühren, läßt sich unter Verwertung der Kurve *B* aus *A* diejenige Stromkurve ableiten, welche für α -Strahlen allein zur Beob-

achtung gelangen würde. Die so gewonnene Kurve ist unter C in der Tabelle vermerkt.

Der Wert von N_0 in Hexan ist nur für α -Strahlen mit einiger Sicherheit berechenbar (J. p. 132), er beträgt für die α -Strahlen der Emanation $N_0 = 4,32 \cdot 10^7$; mit diesem Werte und $b^2 = 5,48 \cdot 10^{-12}$ sind die Kurven der Fig. 4 berechnet. Kurve I entspricht dem Falle, daß Feld und Kolonnen auf-



Hexan mit α -Strahlen.

- I Feld senkrecht zu den Kolonnen,
 II „ parallel „ „ „
 III Kolonnen gleichmäßig über alle Richtungen verteilt.

Fig. 4.

einander senkrecht stehen, Kurve II dem Falle, daß beide einander parallel sind. Kurve III endlich ist durch geometrische Integration über Kurven von variablem φ gewonnen, und entspricht dem Falle, daß alle Richtungen von Strahlen gleich häufig vertreten sind; diese Kurve ist übrigens wegen des annähernd linearen Verlaufs nur sehr wenig von derjenigen verschieden, welche man erhalten würde, wenn man den Mittelwert $\sin \varphi = \pi/4$ in (32') einsetzt.

In die Kurve III sind die Punkte der aus den Beobachtungen abgeleiteten Kurve C nach Multiplikation mit einem

geeigneten Faktor eingetragen. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, und auch die absoluten Beträge werden durch die theoretische Kurve richtig wiedergegeben, denn es ist bekannt (J. Tab. V), daß für Potentiale von etwa 1000 Volt/cm $1,10 \cdot 10^{-3}$ mal so viel Ionen zur Beobachtung gelangen, als erzeugt werden.

Der weitere Verlauf der Kurve I ist in Fig. 4 in anderem Maßstabe beigegeben; es zeigt sich, daß die Sättigungskurve in einem sehr weiten Bereiche (von etwa 10^4 — $5 \cdot 10^5$ Volt/cm) geradlinig verläuft. Das läßt sich in der Tat auch aus der Formel (27) ersehen; denn in dem genannten Bereich ist z so groß, daß man $S(z) = 1$ setzen darf; zugleich ist

$$\frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z}}$$

noch hinreichend groß; daß man den Summanden 1 vernachlässigen darf: es ist also dann

$$Y_2(X) = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \sqrt{\frac{z}{\pi}} = \frac{4\sqrt{2\pi} \cdot b u X}{\alpha N_0}.$$

Für noch größere X ergibt sich

$$(27) \quad Y_2(X) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{4\sqrt{2\pi} \cdot b u X}};$$

es ist also von etwa 10^4 Volt/cm an die Charakteristik unabhängig vom Diffusionskoeffizienten. Aus (27) folgt, daß vollständige Sättigung für α -Strahlen in Flüssigkeiten erst bei Feldern von etwa 10^9 Volt/cm zu erwarten wäre, wenn nicht schon bei viel niedrigeren Feldwerten ganz andere Erscheinungen eintreten würden.

Für β -Strahlen ist der Wert von N_0 nicht bekannt, auch läßt sich über φ keine Angabe machen; wie bei Gasen unter hohem Drucke, müssen darum N_0 und $b \sin \varphi$ als zwei aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten angesehen werden.

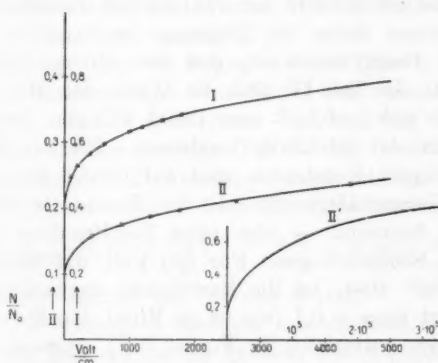
Die Kurven II und II' der Fig. 5 sind mit den folgenden Werten der Konstanten berechnet:

$$(b \sin \varphi)^2 = 1,35 \cdot 10^{-13}; \quad N_0 = 1,46 \cdot 10^6.$$

In die Kurve II sind die Miesschen Beobachtungen eingetragen; die Übereinstimmung ist gut. Auch hier sind die

Konstanten so bestimmt, daß die absoluten Beträge in Übereinstimmung mit der Beobachtung sind; denn nach der Bestimmung des Verfassers (J. Tab. V) beträgt der Bruchteil der „entronnenen“ (d. h. bei 1000 Volt/cm beobachtbaren) Ionen etwa 0,18.

Der Wert $N_0 = 1,46 \cdot 10^5$ entspricht etwa dem Werte $N_0 = 157$ in Luft¹⁾, was in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit dem oben (p. 330) gefundenen Werte ist.



I Luft von 70 Atm. Druck mit β -Strahlen,
II Hexan mit β -Strahlen.

Fig. 5.

Die Theorie der Ionisation in Kolonnen liefert also eine ausreichende Erklärung für den beobachteten Anstieg des Sättigungswertes bei hohen Feldwerten. Der Verlauf der Kurven ist zwar nicht streng linear, wie früher vermutet wurde, aber ihre Krümmung ist immerhin so gering, daß für Änderungen des Potentials um nur einige 1000 Volt/cm die Relation (36) eine brauchbare Annäherung darstellt.

d) Einfluß der Parameter.

Der Einfluß, welchen die *Neigung der Kolonnen gegen das Feld* zur Folge hat, ist bereits diskutiert worden.

1) Die Umrechnung ist auf Grund der Angaben von Kleemann (Proc. Roy. Soc. A. 79. p. 220. 1907) über relative Ionisationen ausgeführt.

Über den Einfluß, welchen der *Druck* eines Gases auf die Form der Ionisierungskurve hat, geben die Formeln Aufschluß, denn die Abhängigkeit der in Betracht kommenden Konstanten vom Druck ist bekannt. Wie schon erwähnt, ist u/D unabhängig vom Druck; α/D ändert sich wie die Langevinsche Zahl ϵ , N_0 ist proportional dem Druck und die Konstante b ist umgekehrt proportional dem Druck zu setzen.

Von dem vorliegenden Material eignet sich leider nur eine Versuchsreihe bei Moulin zur Prüfung der Theorie, weil nur bei dieser einen Reihe die Richtung der Strahlen im Verhältnis zum Felde derart ist, daß eine strenge Berechnung angängig ist. In Tab. IV sind die Werte der Moulinschen Tab. IX, die sich auf Luft vom Druck 472 mm bezieht, mit dem Ergebnis der Rechnung verglichen. Die der Rechnung zugrunde gelegten Konstanten sind auf Grund der oben angegebenen Gesetzmäßigkeiten aus den Konstanten für Atmosphärendruck bestimmt — also ohne Zuhilfenahme der darzustellenden Beobachtungen. Für den Fall, daß Strahlen und Feld „parallel“ sind, ist die Berechnung angenähert, indem hier der Wert $\sin \varphi = 0,1$ (wie er im Mittel den Moulinschen Beobachtungen entspricht) in Formel (32') eingesetzt wurde. Die Übereinstimmung ist trotzdem auch hier befriedigend.

Tabelle IV.

Luft von 472 mm Druck.

Feld in Volt/cm	Feld senkrecht z. d. Strahlen		Feld parallel z. d. Strahlen	
	N/N_0		N/N_0	
	beob.	ber.	beob.	ber.
0,81	0,845	0,850	0,810	0,782
5,2	0,930	0,945	0,865	0,865
11,9	0,955	0,966	0,900	0,903
22,9	0,965	0,983	0,920	0,920
111	0,988	0,996	0,977	0,969
221	0,995	0,998	0,990	0,985
660	1,00	1,00	1,00	0,992

Werte der Konstanten $\frac{\alpha N_0}{8\pi D} = 0,0227$; $b^2 = 8,05 \cdot 10^{-8}$ $\sin \varphi = 0,100$

Alle übrigen Beobachtungen, bei Moulin wie bei Wheelock, eignen sich nicht zum Vergleich mit der Theorie; sie sind alle — dem größeren Effekt zu Liebe — mit Strahlen ausgeführt, die dem Felde angenähert parallel sind, so daß die Strahlenverteilung eine entscheidende Rolle spielt; und diese läßt sich nur angenähert in Rechnung setzen.

Ferner sind die Versuche bei abnehmendem Drucke und geringem Plattenabstand ($d = 0,4$ cm) angestellt, so daß fraglos bei den niedrigeren Drucken die Diffusion an die Elektroden die Resultate verfälscht.¹⁾

Trotzdem läßt sich zeigen, daß die Theorie die Abhängigkeit der Beobachtungen vom Druck im wesentlichen richtig wiedergibt. Tab. V gibt einen Vergleich der Rechnung mit den Zahlen der Moulin'schen Tab. V. Die theoretischen Zahlen sind nach Formel (32') berechnet; dabei ist $\sin \varphi = 0,1$ gesetzt, und die Konstanten sind folgendermaßen bestimmt

$$(37) \quad b^2 = 3,2 \cdot 10^{-6} \left(\frac{p_0}{p} \right)^2, \quad \frac{\alpha N_0}{8\pi D} = 0,0600 \frac{p}{p_0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0},$$

wo sich der Index 0 auf 760 mm bezieht.

N_0 ist wesentlich niedriger angenommen als oben; aber da es sich hier nur darum handelt, die Druckabhängigkeit zu zeigen, schien es berechtigt, N_0 geeignet zu wählen.

Tabelle V.

Druck in mm	X = 23 Volt/cm		X = 111 Volt/cm		X = 221 Volt/cm	
	N/N ₀		N/N ₀		N/N ₀	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
749	0,81	0,78	0,90	0,89	0,945	0,93
702,6	0,83	0,82	0,92	0,91	0,965	0,95
633,9	0,87	0,86	0,94	0,94	0,97	0,96
544,7	0,89	0,91	0,95	0,96	0,99	0,98
472	0,92	0,94	0,98	0,98	0,99	0,99
324	0,96	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00
195,6	0,98	0,997	1,00	1,00	1,00	1,00

Werte der Konstanten $b^2 = 3,2 \cdot 10^{-6} \left(\frac{p_0}{p} \right)^2$; $\frac{\alpha N_0}{8\pi D} = 0,0600 \frac{p}{p_0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$

1) P. Langevin, Journ. de Phys. 44. p. 322. 1905.

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der charakterisierten Verhältnisse befriedigend, doch zeigen die Abweichungen einen deutlichen Gang: bei den höchsten Druckwerten ist die Sättigung der theoretischen Kurven zu schlecht, bei den niedrigen Feldwerten zu gut. Die Abweichungen liegen so, wie es zu erwarten ist, wenn die Änderung der Strahlenverteilung (das Präparat wurde mit abnehmendem Druck weiter von der Ionisationskammer entfernt) und die mit abnehmendem Druck zunehmende Diffusion zu den Elektroden eine Rolle spielen.

Eine schärfere Prüfung der Theorie ist auf Grund von Versuchen bei höheren Drucken — von 760 mm aufwärts — zu erwarten.

Von wesentlichem Einfluß auf die Form der Sättigungskurve ist die *lineare Ionisationsdichte* N_0 . Demgemäß ist der Abstand a des ionisierenden Präparats von der Ionisationskammer mitbestimmend für den Mangel an Sättigung bei gegebenem Feldwerte. Das ist in der Tat schon von Bragg und Kleemann beobachtet und von Moulin mit der Größe N_0 in Zusammenhang gebracht worden.

Leider unterliegt auch in diesem Punkte das vorliegende Material denselben Bedenken, wie bei der Druckabhängigkeit: fast alle Beobachtungen sind bei angenäherter Parallelität von Feld und Kolonnen ausgeführt, so daß die Strahlungsverteilung von Einfluß ist.

Vernachlässigt man dieses, und nimmt an, daß bei allen Abständen a der gleiche Wert von $b \sin \varphi$ eingesetzt werden darf, berücksichtigt man ferner, daß bei gleicher Kolonnenzahl die Sättigungsstromstärke ein Maß für N_0 ist, so folgt aus (32) für konstantes X

$$(38) \quad \frac{i}{J} = \frac{1}{1 + C \cdot J}.$$

Dabei bedeutet i die bei dem betreffenden Potential beobachtete Stromstärke, J die Sättigungsstromstärke und C eine Konstante.

Nach dieser Formel sind in Tab. VI zwei Versuchsreihen (Moulin, Tab. III und IV) berechnet, die Kleemann und Moulin bei 25 bzw. 120 Volt/cm aufgenommen haben. Die Konstanten ($C = 5,65 \cdot 10^{-4}$ für $X = 25$; $C = 49,5$ für $X = 120$)

sind so gewählt, daß die Werte der Beobachter direkt eingesetzt werden können, sie sind also nicht vergleichbar.

Tabelle VI.

Abstand a	Feld: 120 Volt/cm		Abstand a	Feld: 25 Volt/cm	
	i/J beob.	i/J ber.		i/J beob.	i/J ber.
1,05	0,90	0,88	0,7	0,81	0,785
1,55	0,89	0,88	1,0	0,79	0,775
1,95	0,88	0,87	1,3	0,76	0,760
2,35	0,885	0,865	1,6	0,75	0,75
2,75	0,85	0,85	1,9	0,74	0,74
3,05	0,825	0,825	2,2	0,72	0,72
3,25	0,81	0,815	2,4	0,705	0,705
3,35	0,81	0,815	2,6	0,70	0,69
3,45	0,81	0,825	2,8	0,66	0,67
3,55	0,835	0,855	3,0	0,655	0,66
3,65	0,88	0,90	3,1	0,66	0,665
3,70	0,90	0,93	3,2	0,665	0,69
—	—	—	3,3	0,685	0,735

$$C = 49,5$$

$$C = 5,65 \cdot 10^{-4}$$

Die drei letzten Werte bei Kleemann und der letzte bei Moulin sind weggelassen, weil bei ihnen J nicht mehr als Maß für N_0 angesehen werden darf; denn gegen Ende des Bereichs der α -Strahlen durchsetzen diese nicht mehr die ganze Ionisationskammer.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist wieder befriedigend; für die größten Werte von a (jenseits des Minimums von i/J) ist jedoch fraglos die experimentelle Sättigung schlechter als die berechnete; hier macht sich offenbar schon der eben erwähnte Umstand bemerkbar.

Endlich ist aus den theoretischen Formeln noch ein *Einfluß der Temperatur* auf die Sättigungskurve vorauszusehen. Da D/u nach der Townsendschen Relation¹⁾ direkt proportional der absoluten Temperatur ist, muß die Sättigung bei

1) Vgl. J. J. Thomson, *Conduction of El. through Gases*. 2nd Ed. p. 42.

höheren Temperaturen früher eintreten. Versuche in dieser Richtung liegen noch nicht vor.

Für Flüssigkeiten ist nach Formel (15) zu erwarten, daß der Diffusionsverlust einer Kolonne proportional der absoluten Temperatur wächst. Diese Folgerung ist vom Verfasser bereits gezogen und als nahezu in Übereinstimmung mit dem Experiment befunden worden (J. p. 133). Auch frühere Versuche des Verfassers¹⁾ finden so ihre Erklärung; doch erscheint hier fraglos der Effekt infolge der Anwesenheit von elektrolytischen Ionen zu groß.

e) Beziehungen zwischen den Konstanten.

Die vorhergehenden Betrachtungen haben gezeigt, daß für das Verhalten der Kolonnen in den verschiedensten Medien außer den Ionenkonstanten und der linearen Ionisationsdichte N_0 ein Kolonnenparameter b maßgebend ist. Seine Abhängigkeit vom Druck wurde schon erwähnt. Es ist nun zu erwarten, daß die Konstanten b auch für verschiedene Substanzen nicht unabhängig voneinander sind. Die Konstante b ist proportional dem mittleren Abstand der Ionen von der Kolonnenachse im Anfangszustand; b wird also um so größer sein, je größer die mittlere freie Weglänge der Ionen ist, und in demselben Verhältnis wird auch die Länge der Kolonnen, d. h. der Bereich der α -Strahlen, variieren. Mit anderen Worten, man kann erwarten, daß bei α -Strahlen die Konstante b dem Bereich der α -Strahlen proportional ist. Das bestätigt sich in der Tat, wie die Tab. VII zeigt.

Tabelle VII.

	b	d	d/b
Luft bei variabilem Druck	$1,79 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{p_0}{p}$	$4,16 \frac{p_0}{p}$	$2,32 \cdot 10^3$
CO ₂	$1,18 \cdot 10^{-3}$	2,81	$2,38 \cdot 10^3$
Hexan	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^3$

Die Kolonnen sind also — und zwar in Medien von so verschiedener Dichte, wie Luft und Hexan, — geometrisch ähn-

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 25. p. 282. 1908.

liche Gebilde. Danach ist es nun möglich, die Form der Sättigungskurve für eine beliebige Substanz voraus zu berechnen, wenn die Ionenkonstanten bekannt sind. Denn die Gesamtzahl der von einem α -Teilchen erzeugten Ionen variiert nur wenig in verschiedenen Substanzen¹⁾ und der Bereich der α -Strahlen läßt sich nach der Regel von Bragg²⁾ mit guter Annäherung berechnen; damit ist aber N_0 bekannt, und b ergibt sich aus der eben festgestellten Beziehung. In vielen Fällen ist sogar die Kenntnis der Ionenkonstanten entbehrlich, denn diese treten nur in gewissen Kombinationen in den Formeln auf; nun ist aber n/D konstant und α/D läßt sich für dichte Medien, in denen die Langevinsche Zahl den Wert 1 hat, aus der Langevinschen und Townsendschen Relation berechnen.

Es wird also das Verhalten der von α -Strahlen in den verschiedensten Medien erzeugten Kolonnen — in und außerhalb eines elektrischen Feldes — durch nur eine neue Konstante $d/b = 2,34 \cdot 10^3$ geregelt. Ob für β -Strahlen der gleiche Kolonnendurchmesser maßgebend ist, wie für α -Strahlen, muß vorläufig dahingestellt bleiben; jedenfalls zeigen die oben mitgeteilten Berechnungen, daß die Größenordnung die gleiche ist.

Was nun die absoluten Beträge der Konstanten b betrifft, so sind sie vielleicht größer, als man erwartet hätte. Der mittlere Abstand der Ionen von der Bahn des erzeugenden α -Teilchens ergibt sich zur Zeit Null für Luft zu

$$r_0 = b \sqrt{\frac{\pi}{4}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Die mittlere freie Weglänge λ eines Ions³⁾ in Luft ist wie die eines Moleküls von der Größenordnung 10^{-5} , so daß r_0 wesentlich größer ist als λ , und auch für Hexan hat man $r_0 = 2,08 \cdot 10^{-6}$, während die mittlere freie Weglänge nach v. d. Bijl⁴⁾ etwa $1 \cdot 10^{-7}$ sein dürfte.

Die Erklärung des Umstandes, daß der anfängliche Kolonnendurchmesser so viel größer ist als eine freie Weglänge,

1) Man vgl. E. Rutherford, *Radioactive Substances* p. 64.

2) l. c. p. 165.

3) P. Langevin, *Ann. de Chim. et de Phys.* 28. p. 333. 1903.

4) H. J. v. d. Bijl, *Ann. d. Phys.* 39. p. 210. 1912.

bereitet keine Schwierigkeit, wenn man berücksichtigt, was als Anfangszustand der Rechnung anzusehen ist. In der oben entwickelten Theorie ist angenommen, daß den Ionen von der Zeit $t=0$ an die normalen Werte der Konstanten u , α und D zukommen. Das kann aber nicht streng zutreffen, denn die anderweitig bestimmten Ionenkonstanten beziehen sich auf Ionen, die bereits mit der normalen Zahl von neutralen Molekülen beladen sind, was in den ersten Augenblicken nach Bildung der Kolonne noch nicht der Fall ist. Die Ionisation besteht aller Voraussicht nach in der Abspaltung eines Elektrons aus dem Molekül; das Elektron, wie das positiv geladene Restatom müssen erst eine gewisse Zahl von Kollisionen erleben, bevor sie zu normalen Ionen werden. Nimmt man nun an, daß sich Elektron und Restatom mit Geschwindigkeiten voneinander trennen, die größer sind als die spätere mittlere Geschwindigkeit der Ionen, so werden sich die ersten Kollisionen schnell gegen die späteren Vorgänge der Diffusion usw. abspielen, und die entwickelten Gleichungen geben von diesem ersten Stadium keine Rechenschaft. Als Anfangszustand der Rechnung gilt derjenige Zustand, in dem die Ionen ihre normale Beweglichkeit erlangt haben — und so erklärt sich der verhältnismäßig beträchtliche Kolonnendurchmesser.

Man könnte auch die Hypothese vorschlagen, daß die α -Strahlen primär δ -Strahlen erzeugen, die ihrerseits das Gas ionisieren; aber da von δ -Strahlen solcher Art vorläufig nichts bekannt ist, scheint dem Verfasser die oben gegebene Deutung ungezwungener.

Unter allen Umständen steht der große Wert des Kolonnendurchmessers im Widerspruch mit der Braggschen Annahme einer vorzugsweisen Wiedervereinigung zwischen dem Ionenpaar, das aus dem gleichen Molekül stammt. Die Trennung bei der Dissoziation scheint im Gegenteil — sogar bei flüssigen Medien — sehr vollständig zu sein.

Bei der Berechnung des Diffusionsverlustes einer Kolonne, wurde die Entfernung R eingeführt, bis zu welcher die Ionen gelangen müssen, um der Kolonne zu entinnen. Wenn die Zahl der Kolonnen bekannt ist, läßt sich diese Größe angenähert berechnen. Aus den Angaben bei Moulin und dem

oben angenommenen Wert für N_0 folgt, daß in den Moulin-schen Experimenten 87,5 Kolonnen pro Sekunde und Quadrat-zentimeter vorhanden waren. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß diese 87,5 Kolonnen immer gleichzeitig zu Beginn jeder Sekunde erzeugt werden, so ist der mittlere Abstand zweier Kolonnen¹⁾

$$\bar{R} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{87,5}} = 0,053.$$

Die Hälfte dieses Wertes muß vergleichbar sein mit R , wie es sich aus den Versuchen ergibt. Nun wurde als Mittelwert für alle Substanzen gefunden $R^2/b^2 = 550$; daraus ergibt sich für Luft $R = 4,2 \cdot 10^{-2}$ und für Kohlensäure $R = 2,8 \cdot 10^{-2}$, also von der gleichen Größenordnung wie \bar{R} . Eine quantitative Übereinstimmung ist nach der Art der Berechnung von \bar{R} und der Bestimmung von R nicht zu erwarten. Jedenfalls bestätigt diese Betrachtung die Richtigkeit der großen gefundenen Werte für die Kolonnendurchmesser; denn \bar{R} kann nur noch größer ausfallen, wenn die verschiedene Zeit der Erzeugung der Kolonnen in Betracht gezogen wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine Formel für die räumlichen und zeitlichen Änderungen der Ionisationsdichte in einer Kolonne, unter Berücksichtigung der Diffusion und Wiedervereinigung, aufgestellt. Die sich aus der Theorie ergebenden Werte für den Diffusionsverlust in verschiedenen Gasen und Flüssigkeiten sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

2. Es wurden Formeln aufgestellt für die Vorgänge in einer Kolonne im elektrischen Felde, unter Berücksichtigung der Diffusion und Wiedervereinigung, bei beliebiger Richtung des Feldes gegen die Kolonne. Die sich aus der Theorie ergebenden Sättigungskurven (Charakteristiken), sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung

a) für Gase unter normalem Druck bei Ionisation mit α -Strahlen,

1) Vgl. P. Hertz, Mathematische Annalen 67. p. 387. 1908.

b) für Gase bei hohen Drucken, bei Ionisation mit β -Strahlen,

c) für Hexan, bei Ionisation mit α - oder β -Strahlen.

2. Die aus den Formeln sich ergebende Abhängigkeit der Sättigungskurven: von der Richtung des elektrischen Feldes, vom Druck, von der linearen Ionisationsdichte und der Temperatur ist in quantitativer Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen.

4. Der Durchmesser einer von α -Strahlen erzeugten Kolonne (d. h. der mittlere Abstand der Ionen von der Kolonnenachse im Anfangszustand) erwies sich in verschiedenen Medien als proportional dem Bereich der α Strahlen. Es ist danach möglich, die Sättigungskurve für beliebige, gasförmige oder flüssige Medien vorauszuberechnen.

Leipzig, im Mai 1913.

(Eingegangen 30. Mai 1913.)

**3. Die Doppelbrechung optischer Gläser
in Abhängigkeit von ihrer
chemischen Zusammensetzung und der Form;
von E. Zschimmer und H. Schulz.**

(Hierzu Taf. II.)

Mit der Vervollkommnung optischer Systeme sowohl bezüglich ihres Korrektionszustandes als auch ihrer bisherigen Abmessungen steigen die Ansprüche an die Beschaffenheit der zur Herstellung verwendeten Rohmaterialien, der optischen Gläser. Die vorliegende Arbeit, welche teils im Glaswerk Schott u. Gen., Jena, teils in der Optischen Anstalt C. P. Goerz, Friedenau, ausgeführt wurde, soll einen Versuch darstellen, die akzidentelle Doppelbrechung des optischen Gläser, welche beim Härtingsprozeß auftritt, in ihrer Abhängigkeit von der Härtingtemperatur, der chemischen Zusammensetzung des Glases und der Form des Versuchsstückes zu ermitteln.

1. Vorhergehende Beobachtungen.

Die Hauptzahl aller Beobachtungen über akzidentelle Doppelbrechung des Glases bezieht sich naturgemäß auf diejenigen Fälle, in denen die Doppelbrechung durch mechanische Einflüsse hervorgerufen wird, und zwar auf Fälle, welche einer theoretischen Behandlung des Zusammenhanges zwischen den auftretenden Kräften und der resultierenden Doppelbrechung zugänglich sind.

Biot zeigte 1820, daß eine schmale Glasplatte, welche durch Reiben mit einem feuchten Tuch in Schwingungen versetzt wird, auf polarisiertes Licht einen Einfluß ausübt, wie ein parallel der optischen Achse geschnittener einachsiger Kristall. Die Achsengröße bzw. die Werte der Hauptachsen variieren dabei mit der gleichen zeitlichen und räumlichen Periode, wie die Deformationen. Der experimentelle Nachweis

der zeitlichen Periode wurde jedoch erst von Kundt¹⁾ geführt, welcher sie mit Hilfe eines rotierenden Spiegels beobachtete und ferner zeigte, daß die Glasplatte bei Ausdehnung das Verhalten eines optisch positiven Kristalles (Bergkristall) zeigt, beim Zusammenziehen sich dagegen wie ein optisch negativer Kristall (Kalkspat) verhält. Die letzteren Eigenschaften waren für Spiegelglas bereits durch Neumann²⁾ in seiner klassischen Arbeit nachgewiesen.

Neumann stellt zum Zwecke der theoretischen Behandlung die Grundsätze auf, daß für gespannte isotrope Körper, solange deren Spannung ein gewisses Maß nicht überschreitet, die Bahnen der Lichtstrahlen im Körper bei der Berechnung der Interferenzerscheinung als geradlinig betrachtet werden können. — Ferner kann für die nach dem Austritt interferierenden Strahlen angenommen werden, daß sie den gespannten Körper in gleicher Richtung durchsetzt haben.

Es sind diese Postulate gleichbedeutend mit folgender Behandlung des Problems:

Nimmt man an, daß ein ungleichförmig dilatierter Körper aufzufassen ist als ein Aggregat von unendlich vielen, unendlich kleinen gleichförmig dilatierten Elementen, welche sich also in optischer Beziehung wie doppelbrechende Kristalle verhalten, so wird die Lage und Größe der optischen Achse in diesen Theilen eine Funktion des Ortes sein. Werden nun die Unterschiede der Elastizitätsachse benachbarter Teile als so klein angenommen, daß die zweiten und höheren Potenzen als verschwindend klein gegen die erste betrachtet werden können, so ergeben sich die oben angeführten Postulate. Die Hauptlichtgeschwindigkeiten A , B , C in einem bestimmten Element sind dann darstellbar in der Form:

$$A = G + q\alpha + p\beta + p\gamma,$$

$$B = G + p\alpha + q\beta + p\gamma,$$

$$C = G + p\alpha + p\beta + q\gamma,$$

wo G die Lichtgeschwindigkeit im isotropen Körper darstellt, α , β , γ die Hauptdilatationen und p , q Konstanten sind. Die

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 123. p. 541. 1864.

2) F. E. Neumann, Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes, Abh. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1843.

Ermittelung der Konstanten p und q auf experimentellem Wege ist in einfachster Weise für eine gleichförmige Deformation möglich, wenn die Elastizitätskonstante μ , das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation bekannt ist. Neumann nimmt für μ den Wert $\frac{1}{4}$ und gelangt dann zu den Werten

$$p = -0,131,$$

$$q = -0,213,$$

wenn die Lichtgeschwindigkeit in Luft als Einheit angenommen wird. Seine Beobachtungen ergeben, daß die „Wellenfläche“ des Glases bei Kompression derjenigen eines optisch negativen Kristalles gleicht. Der Begriff „Wellenfläche“ ist hierbei, wie auch im folgenden, nur zulässig, wenn man ihn auf ein so kleines Volumelement bezieht, daß innerhalb dieses Volumelementes die Größe und Richtung der optischen Elastizitätsachsen als konstant betrachtet werden kann.

Soweit die Verteilung der elastischen Kräfte innerhalb der Körper bekannt ist, läßt sich mit Hilfe obiger Formeln stets die resultierende Doppelbrechung berechnen. Unter Verwendung der Neumannschen Formeln prüften Mach¹⁾ und Pockels²⁾ die von Neumann erhaltenen Werte nach etwas abweichenden Methoden, unter Berücksichtigung von genaueren Werten für die Elastizitätskonstante μ , und fanden hinreichende Übereinstimmung mit den Neumannschen Werten.

Diese Arbeiten, ebensowohl die Untersuchungen von W. König³⁾, bestätigen die Gültigkeit der Neumannschen Theorien in weitestem Umfange. Für die charakteristische Konstante des Glases, welche die Änderung des Brechungsexponenten bei reiner Volumdilatation bzw. -kompression angibt, erhält König aus den Versuchen an einer schwingenden Glasplatte

$$K = 0,162,$$

1) E. Mach, *Optisch-akustische Versuche*, Prag 1873.

2) F. Pockels, *Wied. Ann.* **37.** p. 390—391. 1889; *Ann. d. Phys.* **7.** p. 745—771. 1902; **9.** p. 220—223. 1902.

3) W. König, *Ann. d. Phys.* **4.** p. 1—40. 1901; **11.** p. 842—866. 1903.

während nach Neumann

$$K = 0,157$$

war, und die von Mach und Pockels angegebenen Werte

$$K = 0,168 \quad \text{bzw.} \quad K = 0,174$$

waren.

Die ungleichförmige Doppelbrechung, wie sie durch den schnellen Abkühlungsprozeß beim Glase hervorgerufen wird, ist nach der Neumannschen Methode kaum zu behandeln, da die Endausdrücke auch unter der Annahme einfachster Verhältnisse, d. h. z. B. einer Glaskugel, wie sie Neumann im letzten Teil seines Werkes behandelt, so unübersichtlich werden, daß günstigstenfalls qualitative Angaben über die Verteilung der Doppelbrechung auf diesem Wege gewonnen werden können. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß bei diesem Abkühlungsvorgang eine Reihe von Einflüssen tätig ist, deren Berücksichtigung mit äußersten Schwierigkeiten verknüpft ist, zumal über die Abhängigkeit der einzelnen Faktoren von Temperatur und Druck nur sehr wenig bekannt ist. Einen der wesentlichsten Einflüsse beispielsweise, nämlich den Einfluß der inneren Reibung, hat Neumann bei seiner Ableitung völlig unberücksichtigt gelassen, was bei Temperaturen in der Nähe der Zimmertemperatur zweifellos gestattet ist, nicht aber bei höheren Temperaturen, wie sie beim Härtingsprozeß des Glases auftreten.

Die Verteilung der Doppelbrechung in gehärteten Glasstücken wurde untersucht von Macé de l'Épinay.¹⁾ Er zeigte, daß schnell gekühlte Glasplatten am Rande negative, im zentralen Teil dagegen positive Doppelbrechung besitzen, daß also die äußeren Partien eines schnell gekühlten Glasstückes komprimiert sind, während die inneren Zonen dilatiert sind. Die Doppelbrechung wird in ihrer Abhängigkeit vom Orte durch die Gleichung

$$y = A(e^{ax} + e^{-ax} + 2)$$

dargestellt, wo x den Abstand des betrachteten Punktes von der Mitte darstellt. Auch die Czapskischen²⁾ Untersuchungen

1) Macé de l'Épinay, Ann. d. Chim. et d. Phys. 19. p. 5. 1880.

2) S. Czapski, Wied. Ann. 42. p. 319. 1891.

ergeben für schnell gekühltes Glas das Auftreten der Druck- und Zugzonen. Zwischen beiden muß naturgemäß eine neutrale Zone vorhanden sein, in der keine elastischen Kräfte vorhanden sind. Der Grund für das Auftreten der neutralen Zone ergibt sich durch folgende Überlegung:

Wird der Körper von einer hohen Temperatur aus abgekühlt, so werden zunächst die äußeren Zonen eine geringere Temperatur annehmen und sich dabei merklich zusammenziehen. Es wird also zunächst ein Druck auf die den äußeren Schichten benachbart liegenden ausgeübt. Beim weiteren Abkühlen der Masse und der damit verbundenen Volumenverminderung des Körperinnern wird ein Stadium erreicht, bei welchem die inneren Zonen sich so stark zusammenziehen, daß ihr Volumen einen kleineren Raum einzunehmen strebt, als er durch die nun als starr zu betrachtenden äußeren Schichten bedingt ist. Es muß somit beim weiteren Abkühlen im Innern eine Zugspannung eintreten. Zwischen den Zonen der Zugspannung und Druckspannung wird eine spannungsfreie neutrale Zone vorhanden sein. Czapski ging in folgender Weise vor:

Eine Glasplatte, welche ziemlich schnell gekühlt war, wurde an den Schmalseiten angeschliffen und zwischen Nicols beobachtet. Es zeigte sich ein System ziemlich gerader, nahezu horizontaler Interferenzstreifen, welche im natürlichen Licht farbig erschienen. Symmetrisch zur Mitte der Platte erschienen zwei achromatische Streifen. Diese entsprachen den neutralen Zonen im Glase.

Da nun der Gangunterschied der Hauptkomponenten, d. h. der Schwingungen parallel und senkrecht zur Streifenrichtung, um eine Wellenlänge von Streifen zu Streifen variiert, so läßt sich auf diese Weise die Größe der Doppelbrechung durch Beobachtung der Interferenzstreifen ermitteln. Zur Kontrolle dieser Beobachtungen benutzte Czapski eine dioptrische Methode. Die gespannte Platte läßt sich als geschichtetes Medium auffassen. Es werden somit die Strahlen, welche parallel zu den Schichtengrenzen einfallen, gekrümmt, und die durch die Krümmung der Strahlen hervorgerufene Bildortänderung kann zur Ermittlung der Größe des Spannungsgradienten benutzt

werden. Der Gangunterschied für Natriumlicht ergab am Rande der Platte für

$$\text{Kronglas } \Delta n = 429 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{Flintglas } \Delta n = 339 \cdot 10^{-7}$$

nach der Interferenzmethode, während die dioptrische Prüfung in guter Übereinstimmung hiermit ergab:

$$\text{Kronglas } \Delta n = 446 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{Flintglas } \Delta n = 293 \cdot 10^{-7}.$$

Über den Ausgleich der Spannung in schnell gekühlten Gläsern wurde von Schott¹⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ihn zu dem Resultat führten, daß die Erweichungstemperaturen sämtlicher Gläser zwischen 370 und 465° liegen. Jedoch wurde in einer späteren Abhandlung²⁾ gezeigt, daß bei genügend großer Anfangsspannung schon bei 100° ein merklicher Ausgleich der Spannung erfolgt, daß also bereits bei dieser Temperatur der Wert der Relaxationszeit in der Größenordnung von Stunden liegt. Es traten bereits innerhalb 1½ Stunden meßbare Verschiebungen ein, welche durch eine innere Entspannung hervorgerufen worden waren.

2. Plan der Untersuchung.

In den oben angeführten Arbeiten ist also noch kein ausreichendes Material gegeben, um die Gesetze der akzidentellen Doppelbrechung, welche durch den Kühlprozeß im Glase hervorgerufen wird, abzuleiten. Nur die Arbeit von Macé de l'Épinay enthält zahlenmäßige Angaben über die Verteilung der Spannung, dagegen hat der Einfluß der Kühltemperatur, sowie derjenige der inneren Reibung noch keine Berücksichtigung gefunden.

Die Schwierigkeit einer theoretischen Bearbeitung des Problems ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die während des Härtungsprozesses auftretenden Spannungen von folgenden Faktoren abhängen, deren Verhalten innerhalb des in Frage kommenden Temperatur- und Druckgebietes noch nicht bekannt ist:

1) O. Schott, Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. p. 330. 1891.

2) O. Schott, Vortr. im Ver. z. Bef. d. Gewerbefleißes, 4. April 1892.

1. Koeffizienten der inneren und äußeren Wärmeleitfähigkeit bei verschiedener Zusammensetzung des Glases.
2. Spezifische Wärme.
3. Ausdehnungskoeffizient.
4. Elastizitätskonstanten.
5. Innere Reibung.

Es muß also zunächst ein ausreichendes experimentelles Material gesammelt werden, an Hand dessen die für eine theoretische Bearbeitung erforderlichen Voraussetzungen exakt geprüft werden können.

Der Plan der Untersuchung ist bereits an anderer Stelle angegeben worden.¹⁾ Es sind unter Voraussetzung einer bestimmten Form folgende Fragen durch Messung von Temperatur, Zeit und Doppelbrechung zu beantworten:

1. Für ein gegebenes Glas muß ermittelt werden, wie groß die bei verschiedenen Temperaturen erregte mittlere Doppelbrechung ist, wenn der spannungsfreie Versuchskörper plötzlich aus dem Raum von der Temperatur τ in einen Raum von 20° C. gebracht wird, wo er sich gleichmäßig abkühlt.

2. Die Abhängigkeit der so erregten Doppelbrechung von der Erregungs- oder Spannungstemperatur τ soll für verschiedene Gläser bestimmt werden und dadurch erkannt werden, welchen Einfluß die chemische Zusammensetzung auf die Gestalt der Spannungskurve hat.

3. Von einer Glasart werden mehrere Stücke auf einen ausgewählten Größenwert der Doppelbrechung (der durch Interpolation zu finden ist) gebracht (durch plötzliche Abkühlung bei derselben, aus den Kurven entnommenen Temperatur τ). Hierauf werden für dieses Glas die Zeiten gemessen, welche nötig sind, um bei verschiedenen Temperaturen die vorhandene Doppelbrechung auf einen gewissen Restbetrag herabzudrücken (bzw. zum völligen Verschwinden zu bringen).

Durch letztere Versuchsreihe ist es möglich, den Koeffizienten der inneren Reibung in Abhängigkeit von Temperatur und chemischer Zusammensetzung zu bestimmen.

Sind diese Abhängigkeiten bekannt, so läßt sich daraus in sehr einfacher Weise der Prozeß der Abkühlung für jede

1) E. Zschimmer, Arch. f. Physik. Chem. d. Glases 1. p. 5 u. 9. 1912.

Glasart im voraus bestimmen, wenn überdies noch die Abhängigkeit der Spannung von der Form der gekühlten Stücke durch eine besondere Untersuchung ermittelt wird.

Da für diesen Zweck mit sehr großen Temperaturdifferenzen bzw. mit sehr schneller Abkühlung gerechnet werden mußte, so ergab sich die Notwendigkeit, die zur Untersuchung benutzten Glasstücke möglichst klein zu gestalten. Andererseits leidet unter Kleinheit der Untersuchungsstücke zweifellos die Genauigkeit der Untersuchung insofern, als der durch die Doppelbrechung hervorgerufene Gangunterschied, welcher als Maß für die Doppelbrechung benutzt wird, direkt proportional der Dicke der durchlaufenen Glasschicht ist. Nach einer großen Anzahl von Vorversuchen gelang es, eine Form für die Versuchsstücke zu finden, welche einerseits klein genug war, um auch den größten Temperaturdifferenzen bei schneller Kühlung folgen zu können, ohne durch innere Spannungen zersprengt zu werden; andererseits aber eine genügende Länge des Glasweges aufwies, um den Einfluß der Meßfehler bei der Bestimmung der Doppelbrechung genügend klein zu halten.

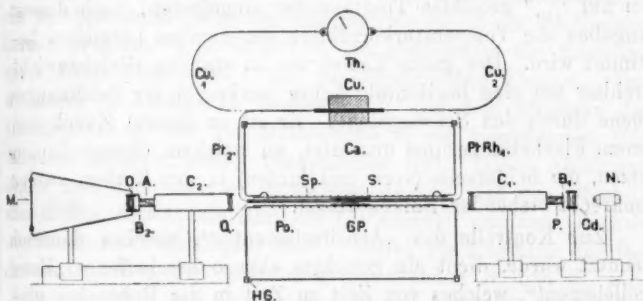
Die Versuchsstücke wurden in Form kleiner Stäbchen von den Abmessungen $4 \times 4 \times 24$ mm hergestellt, deren quadratische Endflächen plangeschliffen und poliert waren. Außerdem wurde zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Form eine Reihe von Versuchsstücken hergestellt, deren Länge 4, 8, 16, 20 und 24 mm betrug, während der Querschnitt stets 4×4 mm betrug. Zum gleichen Zwecke dienten ferner kleine Würfel aus demselben Glas von 5 bzw. 6 mm Kantenlänge. Alle Stücke, welche zur Bestimmung der Abhängigkeit von der Form des Versuchsstückes dienten, waren bei gleicher Temperatur gespannt.

Die Anzahl der Versuchsstücke für jedes Glas betrug wenigstens drei. Bei einigen Gläsern waren Versuchsstücke in größerer Anzahl vorhanden. Die Bleigläser O 340, O 378, O 118, O 102, O 41 und O 198 wurden besonders eingehend untersucht; es wurden für diese Glasarten zahlreiche Stäbchen hergestellt, so daß die Abhängigkeit der erzeugten Spannung von der Kühltemperatur durch zahlreiche Messungen festgelegt werden konnte.

3. Apparat zur Erregung der Spannung (Härtung).

Die Einrichtung (Fig. 1) zur Erregung, Aufhebung und gleichzeitigen Beobachtung der Spannung im polarisierten Licht besteht aus zwei Teilen: Dem *elektrisch geheizten Röhrenofen* und dem zu photographischen Aufnahmen wie zur visuellen Beobachtung dienenden *Polarisationsapparat*.

1. Der *Ofen* besteht aus einem horizontalen Porzellanrohr *Po* von 20 mm Öffnung, welches mit 0,6 mm starkem



Apparat zur Spannung und Entspannung der Gläser, mit Polarisations-einrichtung zur Beobachtung der Doppelbrechung nach O. Henker.

Fig. 1.

Platindraht in einer gleichmäßigen Spirale *Sp* umwickelt ist. Es ruht in zwei Rohrstützen aus Eisenblech, an welchen der Heizdraht befestigt ist. Die Stirnwände des viereckigen, mit Caloritmasse *Ca* gefüllten Blechkastens nehmen direkt den Heizstrom auf (220 Voltleitung mit Vorschaltwiderstand, Stromverbrauch bei 600° etwa 4 Amp.); sie sind durch Hartgummileisten *HG* von den Längswänden isoliert. Die Dimensionen des Kastens sind 54 × 40 × 40 cm. Die Caloritmasse¹⁾ isoliert gegen Wärmeleitung erheblich besser als Kieselgur, was durch Versuche festgestellt wurde. In der Mitte des Porzellanrohres sitzt ein Silberrohr *S* von 100 mm Länge, 2 mm Wandstärke, welches die Wärme gleichmäßig verteilt. Dieses hat 4 mm aus der Mitte einen Anschlag für das Glasprisma *GP* und trägt mit zwei Schellen ein Quarzglasröhrchen *Q*,

1) Gesellschaft für Wärme- und Kälteschutz, Leuben bei Dresden.

welches an der inneren oberen Wand des Silberrohres anliegt. In dem Quarzröhrchen ist ein $Pt-PtRh$ -Thermoelement („Arbeitselement“) so ausgespannt, daß die Lötstelle genau in der Mitte des Silberrohres liegt, während die beiden Schenkel Pt_2 und $PtRh_1$ links und rechts aus dem Ofen heraus nach einem auf der Decke des Kastens feststehenden Kupferblock Cu geführt sind. Hierin befanden sich in zwei Glasröhren die zweiten Lötstellen Cu_2-Pt_2 bzw. Cu_1-PtRh_1 . Mitten zwischen den Bohrungen für die beiden Glasröhrchen und parallel dazu ist ein auf $1/10^\circ$ geeichtes Thermometer eingelassen, nach dessen Angaben die Temperaturkorrektur der zweiten Lötstellen bestimmt wird. Der ganze Kasten ist im stabilen Gleichgewicht drehbar um eine horizontale Achse (senkrecht zur Zeichnungsebene durch den Schwerpunkt). Er ist zu diesem Zweck von einem Flacheisengerippe umgürtet, an welchem eiserne Zapfen sitzen, die beiderseits (vorn und hinten) in den Kerben zweier senkrecht stehender Balken ruhen.

Zur Kontrolle des „Arbeitselementes“, welches dauernd benutzt wurde, dient ein geeichtes ebenso beschaffenes „Kontrollelement“, welches von Zeit zu Zeit in die Rohrachse eingeführt werden kann. Die Vergleichung der Elemente ergab z. B.:

Arbeitselement	Kontrollelement
286,2°	286,6°
336,1°	336,5°
369,0°	368,5°
432,8°	432,5°.

Zu einer anderen Zeit verglichen:

323,1°	323,1°
322,1°	322,3°
603,3°	604,0°
606,3°	606,1°.

2. Den *Polarisationsapparat* einschließlich der Optik von Zeiss hat Herr Dr. O. Henker entworfen, der uns folgende Beschreibung freundlichst mitteilt:

„Der Nernstfaden N wird durch den Kondensor Cd auf die kleine kreisförmige Blende B_1 abgebildet. Unmittelbar hinter der Blende liegt der Polarisator P (ein Nicolsches

Prisma mit geraden Endflächen), der das Licht linear polarisiert. Das Kollimatorobjektiv des Kollimators C_1 ist so angeordnet, daß die Blende B_1 im Brennpunkt des Objektives liegt. Infolgedessen treten aus dem Objektiv parallele Strahlenbündel aus. Die Neigung der Strahlenbündel der Achse gegenüber ist infolge der Kleinheit der Blende sehr gering. Das Objektiv des Kollimators C_2 vereinigt die durch den Glasblock GP hindurchgegangenen parallelen Strahlenbündel in B_2 ; die Blende B_1 wird also durch die beiden Kollimatorobjektive in B_2 abgebildet. A ist der Analysator. Er ist um die Systemachse drehbar. Die Blende B_2 ist gleichzeitig die Eintrittspupille des Objektives O der photographischen Kamera. Das Objektiv O erzeugt in Gemeinschaft mit dem Objektiv des Kollimators C_2 auf der Mattscheibe M ein vergrößertes Bild des zu untersuchenden Glasprismas GP . Diese Abbildung kann man sich auch so entstanden denken, daß das Objektiv des Kollimators C_2 ein Bild von GP erzeugt, das dem Objektiv der Kamera O als Objekt dient. Durch die Regelung der Beleuchtung, d. h. der Anordnung der Blenden B_1 und B_2 wird dabei erreicht, daß das zu photographierende Glasstück von parallelen Strahlenbündeln durchsetzt, oder anders ausgedrückt: im telezentrischen Strahlengang photographiert wird.“

4. Verfahren bei der Härtung der Gläser.

Die orientierenden Vorversuche zeigten, daß ein Zentimeterwürfel nicht ohne weiteres von höherer Temperatur auf 20° abgekühlt werden kann, falls er nicht zerspringen soll. Am besten eigneten sich quadratische Stäbchen von der Größe $4 \times 4 \times 24$ mm. Diese wurden in die Mitte des Silberrohres gebracht und nach erreichter Temperaturkonstanz durch Umkippen des ganzen Kastens in ein mit Tonasbestmasse emailiertes Eisendrahtkörbchen geworfen, worin sie bei Zimmertemperatur bis zum Erkalten geschüttelt wurden.

Um sicher zu sein, daß die Glasmasse vor der Abkühlung spannungsfrei war, wurde während des Temperaturanstieges von Zeit zu Zeit im verdunkelten Zimmer das Spannungsbild auf der Mattscheibe der Kamera beobachtet. War die beobachtete Würfelfläche bei gekreuzten Nicols gleichmäßig dunkel, so wurde die Temperatur abgelesen und das Stäbchen

aus dem Rohr geworfen. Am Beginn und Schluß der Versuche wurden die Angaben des „Arbeitselementes“ und des „Kontrollelementes“ verglichen. Durch Verschiebung des letzteren in der Rohrachse wurde außerdem die Temperaturverteilung innerhalb des Rohres untersucht. Es ergab sich z. B., wenn a den Abstand der Lötstelle des Arbeitselementes von der Mitte des Silberrohres bedeutet und τ die Temperaturangabe:

	Arbeitselement	Kontrollelement
a	τ	τ
0 mm	336,8°	338,5°
+20 mm	335,8°	335,4°
-20 mm	333,8°	335,5°

Die Temperatur bleibt also auf die Länge des Stäbchens (24 mm) genügend konstant.

5. Methode der Messung der Doppelbrechung.

Wie bereits angeführt, hatte schon Czapski den in einer gehärteten Glasplatte erzeugten Gangunterschied als Maß der Doppelbrechung benutzt. Läßt man die oben angeführten Neumannschen Postulate gelten, so kann man den Vorgang im Glase folgendermaßen darstellen:

Ein auffallender Strahl linear polarisierten Lichtes wird beim Eintritt in das gespannte Glasstück in zwei Strahlen zerlegt, welche mit verschiedener Geschwindigkeit sich innerhalb des Glases in gleicher Bahn fortpflanzen. Sind n_1 und n_2 die Brechungsindizes für die in der betrachteten Richtung verlaufenden Komponenten des eintretenden Strahles, welche beide senkrecht zueinander linear polarisiert sind, und ist d die Dicke der Glasschicht, so ist der Gangunterschied Δ beim Austritt der Strahlen

$$\Delta = (n_1 - n_2)d = \nu \lambda,$$

wobei λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist.

Da die Dicke der Glasschicht ebensowohl als die Wellenlänge als bekannt betrachtet werden kann, so läßt sich die

Differenz der Brechungsindizes $n_1 - n_2$ bestimmen, wenn v gemessen wird.

Der Gangunterschied der Strahlen kann mit Hilfe des Babinetschen Kompensators ermittelt werden; wenn jedoch, wie in diesem Falle, der Gangunterschied von Punkt zu Punkt variiert, und zwar innerhalb verhältnismäßig kleiner Gebiete um merkliche Beträge, die bei starker Spannung sogar die Größenordnung λ überschreiten können, so ist weder durch direkte Einstellung auf Auslöschung, noch bei Verwendung eines einfachen Halbschattenanalysators eine brauchbare Messung möglich, da bei der einfachen Auslöschung sowohl wie bei der Anwendung einer Halbschattenmethode die Intensitätsschwankung auf einer allgemeinen Helligkeit aufgelagert ist, welche geringe vorkommende Schwankungen völlig unter der Schwelle der Wahrnehmungsfähigkeit erscheinen läßt. Es ergibt sich demnach die Notwendigkeit, ein anderes Verfahren anzuwenden, und dieses gibt sich aus der von Lummer¹⁾ im Jahre 1907 entwickelten Theorie der „Interferenzkurven gleicher Neigung“ im polarisierten Licht (Lummersche Doppelringe), welche von einem der Verfasser²⁾ und von Sorge³⁾ so weit geführt worden ist, daß sämtliche vorkommenden Fälle theoretisch sowohl wie praktisch geklärt sind.

Legt man zwei rechtwinklige Prismen mit ihren Hypotenusenflächen so aneinander (Fig. 2), daß zwischen ihnen eine dünne planparallele Luftschicht von ca. $\frac{1}{1000}$ mm Dicke entsteht, und läßt durch eine Kathetenfläche Licht einfallen, so entsteht sowohl im durchgehenden als im reflektierten Licht ein Interferenzphänomen, dessen größte Schärfe erreicht wird, wenn man nahe dem Grenzwinkel der Totalreflexion beobachtet. Die Interferenzverteilung für linearpolarisiert einfallendes Licht in dem reflektierten Interferenzphänomen, welche sich durch die Gesamtwirkung der

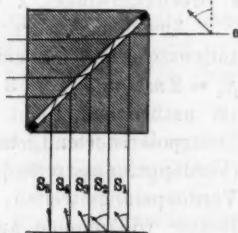


Fig. 2.

1) O. Lummer, Ann. d. Phys. 22. p. 49—63. 1907.

2) H. Schulz, Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, Dez. 1907.

3) K. Sorge, Inaug.-Diss. Breslau 1909.

Strahlen $S_1, S_2, S_3 \dots$ (Fig. 2) ergibt, wird dargestellt durch¹⁾

$$J_{1-\infty} = M_{\perp}^2 (A_{\perp}^2 + B_{\perp}^2) + M_{\parallel}^2 (A_{\parallel}^2 + B_{\parallel}^2) \\ + 2 M_{\perp} M_{\parallel} (A_{\parallel} B_{\parallel} + A_{\perp} B_{\perp}),$$

wobei

$$M_{\perp} = \cos \alpha \cdot \cos \delta,$$

$$M_{\parallel} = \sin \alpha \cdot \sin \delta,$$

$$A_{\perp} = \frac{2 \sigma_{\perp} (1 + \sigma_{\perp}^2) \sin^2 \beta_0 / 2}{1 - 2 \sigma_{\perp}^2 \cos \beta_0 + \sigma_{\perp}^4},$$

$$B_{\perp} = \frac{\sigma_{\perp} (1 - \sigma_{\perp}^2) \sin \beta_0}{1 - 2 \sigma_{\perp}^2 \cos \beta_0 + \sigma_{\perp}^4}$$

ist, und A_{\parallel} und B_{\parallel} durch analoge Ausdrücke dargestellt werden. α und δ sind die Winkel, welche die Schwingungsrichtungen von Polarisator bzw. Analysator mit der Einfallsebene an der dünnen planparallelen Luftschicht bilden, σ_{\parallel} und σ_{\perp} die Fresnelschen Koeffizienten für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht und β_0 der Gangunterschied der Teilwellen, welcher durch die Gleichung

$$\beta_0 = \frac{4 \pi n D \cos r}{\lambda}$$

gegeben ist. (n Brechungsindex der Schicht, D Dicke, r Brechungswinkel, λ Wellenlänge.)

Aus dem Ausdruck für $J_{1-\infty}$ folgt, daß für jeden Polarisationszustand des einfallenden Lichtes absolute Minima für $\beta_0 = 2 m \pi$ ($m = 1, 2, 3 \dots$) auftreten. Zwischen diesen, auch im natürlichen Licht auftretenden Hauptminima, treten im linearpolarisierten Licht für $\beta_0 = (2 m + 1) \pi$ noch weitere Minima (Verdoppelungstreifen) auf; ihre größte Schärfe erhalten diese Verdoppelungstreifen, wenn der Strahl S_1 durch den Analysator vollkommen ausgelöscht wird. Ihr Auftreten erklärt sich dadurch, daß die Strahlen $S_1, S_2, S_3 \dots$ mit verschiedenen Polarisationsazimuten auftreten, so daß, auch wenn Strahl S_1 ausgelöscht wird, noch merkbare Intensitäten der Teilwellen $S_2, S_3 \dots$ den Analysator verlassen. Die Lage der Polarisationsazimute ist in Fig. 2 angedeutet.

1) H. Schulz, Inaug.-Diss. Breslau 1908.

Für die nahe der Totalreflexion auftretenden Streifen ist die Intensitätsverteilung in Fig. 3 dargestellt, und zwar oben für Parallelstellung von Polarisator und Analysator, unten für gekreuzte Stellung; die Schwingungsrichtung des Polarisators bildet einen Winkel von 45° mit der Einfallsebene.

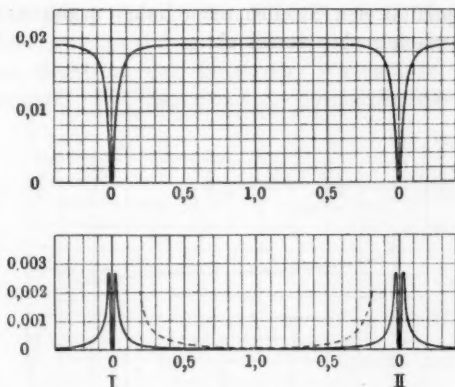


Fig. 3.

Sorge wies nach, daß die Lage des Verdoppelungsstreifens in bezug auf die Hauptminima geändert wird, wenn das auffallende Licht elliptisch polarisiert ist, und zwar ist die Lage nur von der Phasendifferenz Δ der Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene abhängig. Es ergibt sich für diese Abhängigkeit:

$$\operatorname{tg} \Delta = 2 \frac{[(1 - \sigma_{\perp}^2)(1 - \sigma_{\parallel}^2) + 2(\sigma_{\perp}^2 + \sigma_{\parallel}^2) \sin^2 \beta_0] \sin \beta_0 (\sigma_{\parallel}^2 - \sigma_{\perp}^2)}{[(1 - \sigma_{\perp}^2)(1 - \sigma_{\parallel}^2) + 2(\sigma_{\perp}^2 + \sigma_{\parallel}^2) \sin^2 \beta_0] - \sin^2 \beta_0 (\sigma_{\parallel}^2 - \sigma_{\perp}^2)}.$$

Die Bedeutung der Werte σ_{\parallel} , σ_{\perp} und β_0 ist bereits oben erörtert. Diese Abhängigkeit ist für einen konstanten Fall (Einfallswinkel $89^\circ 30'$, $n = 1,52$) in Fig. 4 dargestellt. Die Abszissen 0° und 360° entsprechen den Lagen zweier benachbarter Hauptminima.

Durch eine auftretende Elliptizität wird also der Verdoppelungsstreifen zu den in ihrer Lage vollkommen von jeglichem Polarisationszustand unabhängigen Streifen I und II

verschoben, während die Drehung der Polarisationssebene die Lage des Streifens nicht verändert, sondern nur eine allgemeine Helligkeit über das Phänomen überlagert, welche durch Drehung des Analysators leicht ausgeglichen werden kann. Man sieht, daß besonders bei kleinen Phasendifferenzen eine große Verschiebung des Streifens auftritt, und zwar in dem Sinne, daß positive Elliptizität den Streifen nach links, negative dagegen den Streifen nach rechts verschiebt.

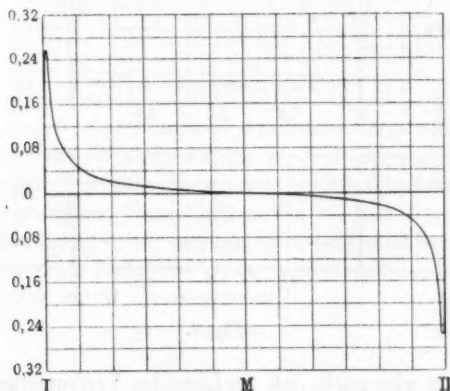


Fig. 4.

Der Vorzug, den die Benutzung dieser Streifen gegenüber den bisher zur Messung der Doppelbrechung benutzten Methoden bietet, ist darin zu suchen, daß auch bei merklicher Variation des Gangunterschiedes innerhalb des beobachteten Querschnittes der Verdoppelungsstreifen nicht verschwindet, sondern nur verbreitert und aufgehellt wird; bei variablem Gangunterschied ergibt die Lage des Minimums gewissermaßen automatisch den mittleren Wert der Doppelbrechung innerhalb des beobachteten Querschnittes. Wie der Versuch ergab, ist die Lage des Verdoppelungsstreifens mit Sicherheit auch dann noch wahrnehmbar, wenn der Gangunterschied größer als eine Wellenlänge ist (Versuchsstück Nr. 86); in diesem Falle würde jedes der bis jetzt benutzten Einstellungskriterien versagen.

Kombiniert man also die von Lummer angegebene Prismenkombination mit einem Babinetschen Kompensator, so ergibt sich folgende Versuchsanordnung für die Messung der Gangunterschiede, die durch die gespannten Glasstücke hervorgerufen sind.

Der Lichtbogen einer Quecksilberlampe Q (Fig. 5) wird durch die Linse L_1 auf dem Spalt S_1 eines Monochromators abgebildet und aus dem in der Ebene des Spaltes S_2 entworfenen Spektrum das Licht der Wellenlänge $\lambda = 546,1 \mu\mu$ ausgesondert. Das den Spalt S_2 durchdringende Licht wird

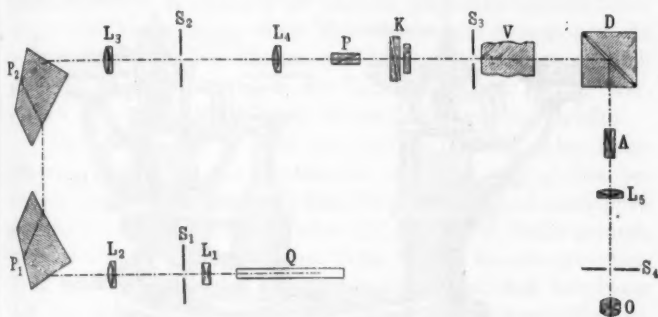


Fig. 5.

durch die Linse L_4 parallel gemacht und durchsetzt den Polarisator P , den Kompensator, das Versuchsstück V , vor dem gegebenenfalls eine Blende S_3 anzuordnen ist. In der Prismenkombination D wird das Interferenzphänomen erzeugt; das reflektierte Licht durchsetzt den Analysator A und gelangt in das mit Okularspalt S_4 versehene Beobachtungsfernrohr. Ist das Beobachtungsfernrohr auf Unendlich gestellt, so entstehen in der Brennebene desselben gleichzeitig mit dem Spaltbild die Interferenzstreifen.

6. Optischer Apparat (Fig. 6).

Der von der Firma C. P. Goerz konstruierte optische Apparat mußte möglichst universelle Messungen gestatten. Es sollte sowohl die Verteilung der Doppelbrechung in größeren Objektivscheiben, als auch die Änderung der Doppelbrechung

bei höheren Temperaturen gemessen werden. Es mußte also zwischen Polarisator bzw. Babinetschem Kompensator und Analysator hinreichend Raum vorhanden sein, um sowohl große Scheiben unterbringen, als auch Wärmekästen montieren zu können. Es ergab sich also eine Konstruktion, welche auf den ersten Blick etwas unrationell erscheint. Es mußte nämlich die Entfernung zwischen Polarisator und Analysator wenigstens 40 cm betragen und ebenso mußte die Höhe, um welche der Prismenentisch bzw. der Träger der Scheibe verstellt werden konnte, wenigstens 20 cm betragen, so daß die Achse

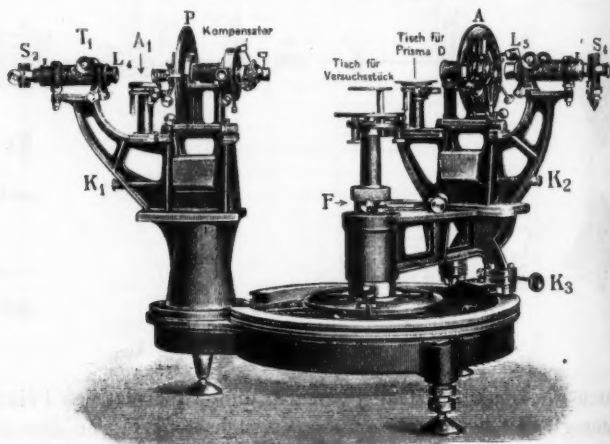


Fig. 6.

im Verhältnis zu den optischen Teilen sehr tief gelegt werden mußte.

Der Apparat ruht auf einem gußeisernen Fuß, welcher mit Horizontierungsschrauben versehen ist. Auf einem An-
guß dieses Fußes steht fest eine Säule, welche Kollimatorrohr, Polarisator und den Soleil-Babinetschen Kompensator trägt. Das Kollimatorrohr ist mit verstellbarem Spalt S_2 versehen, das Objektiv L_4 ist in besonderem Rohr gefaßt, das sich mit Trieb T_1 in dem äußeren Rohr verschieben läßt. Hinter dem Fernrohr ist ein Tischchen A_1 vorgesehen, auf welchem ein Gradsichtprisma Aufstellung finden kann. Zur Justierung des

Prismas ist der Tisch A_1 mit Hilfe zweier Schrauben und einer Druckfeder horizontierbar und zur Einstellung auf eine bestimmte Farbe kann der Tisch mittels Schneckentriebs um seine Achse gedreht werden. Bei der großen Entfernung von Kollimatorrohr und Okularrohr erweist sich die Einschaltung von Blenden nur in seltenen Fällen als notwendig, da schon die Teile des Apparates die nötige Ausblendung bewirken.

Für sehr genaue Messungen ist es jedoch, um jede Spur fremden Lichtes abzuhalten, ratsam, einen vom Apparat getrennten Monochromator zu verwenden. Für die später zu beschreibenden Messungen an kleinen gekühlten Glasstäbchen wurde die Verwendung eines Monochromators vorgezogen, da in diesem Falle die Messungen als solche außerordentlich schwierig waren und auch die Lichtstärke sehr gering war, so daß man nach Möglichkeit Nebenlicht vermeiden mußte.

Der Polarisator P und der Soleil-Babinetsche Kompensator mit seinem Azimutalkreis sind auf einer Achse befestigt, welche diese Teile aus dem Strahlengang herauszukippen gestattet. Durch einen konischen Zapfen K_1 ist dafür gesorgt, daß beim Zurückschlagen diese Teile wieder in ihre ursprüngliche Stellung gelangen. Es hat sich gezeigt, daß bei dieser Art der Befestigung, wenn die Achse gut eingeschliffen ist, eine Einstellungsänderung nicht wahrnehmbar war. In Betracht der Dimensionen des Apparates bietet diese Einrichtung aber eine so große Annehmlichkeit bei der Justierung, daß eine derartige Vorrichtung bei Apparaten großer Dimensionen stets anzustreben ist.

Der zur Aufnahme der zu prüfenden Objekte bestimmte Tisch, welcher sowohl in Höhe als auch in seiner horizontalen Lage bequem justiert werden kann, ist mit der Achse durch einen Schraubring verbunden und kann durch Vorrichtung F fein verstellt werden. Der bewegliche Teil des Apparates (der Okularteil) ist, da eine Entlastung durch Gegengewicht bei der Größe der Massen äußerst schwierig war, und die Achse übermäßig belastet haben würde, bei K_3 durch Federn entlastet. Eben dort ist Klemmung und Feinverstellung vorgesehen. Auf dem durch eine Brücke mit der Achse verbundenen Unterbau erhebt sich der Träger für Beobachtungsfernrohr, Analysator A und ein verschiebbares Tischchen zur

Aufnahme des Doppelprismas. Das Beobachtungsfernrohr ist in gleicher Weise wie das Kollimatorrohr mit verstellbarem Objektiv versehen. Je nach Bedarf kann zur Messung ein Okularmikrometer oder ein Okularspalt besonderer Konstruktion benutzt werden, dessen Anwendung sich gerade bei den schwierigen Messungen als günstig erwies.

Der Analysator A ist, wie der Polarisator, zum Beiseitekippen eingerichtet und wird durch den konischen Zapfen K_2 in seiner Lage fixiert. Das Tischchen, welches die zur Erzeugung der Interferenzstreifen dienende Prismenkombination trägt, ist in gleicher Weise wie Tischchen A_1 justierbar, außerdem ist der gesamte Tisch auf einer in Richtung der Achse des Okularrohres verschiebbaren Schlittenführung aufgesetzt, so daß für die verschiedenen Farben stets die ersten Streifen nahe der Grenze der Totalreflexion beobachtet werden können.

Analysator- und Polarisatorteilkreis sind auf halbe Grade geteilt und gestatten mit Hilfe von Nonien eine Ablesung auf Minuten. Der für den Babinetschen Kompensator verwendete Azimutalkreis ist von Grad zu Grad geteilt und mit Nonius auf Zehntelgrad ablesbar, da für die vorgesehenen Messungen eine größere Genauigkeit nicht notwendig war; jedoch ist in einfachster Weise die Anbringung eines genaueren Kreises möglich. Der die Verstellung des Okularrohres messende Kreis M ist gleichfalls mit Nonien auf Minuten ablesbar. Für sämtliche Nonien sind Lupen an besonderen Haltern vorgesehen.

Die Verstellungsschraube des Babinet hat eine Ganghöhe von $\frac{1}{4}$ mm, die Trommel ist auf 250 Teile geteilt, so daß eine Verschiebung von $\frac{1}{1000}$ mm ablesbar ist. An Stelle des Tisches ist einzusetzen eine Vorrichtung, welche zur Aufnahme großer Glasplatten dient, deren Spannungsgrad ermittelt werden soll. Sie besteht aus einer mit Längsteilung versehenen Schiene, auf welcher ein Schlitten verschiebbar ist, der ein Kreissegment darstellt. In ihm kann die in einer Fassung befindliche Glasplatte um ihre Mitte als Achse gedreht werden; das Azimut kann dabei auf einer am Kreissegment angebrachten Teilung abgelesen werden (von 5 zu 5°). Es können somit die zu messenden Glasplatten nach Polarkoordinaten abgetastet werden.

7. Justierung. Erreichbare Genauigkeit.

Die Justierung wurde in üblicher Weise bewerkstelligt. Es wurde zunächst der Okularteil so gestellt, daß direkt die Auslöschungsstellung des Analysators beobachtet werden konnte. Zu diesem Zwecke läßt sich der ganze Okularteil des Apparates bei R abnehmen und in axialer Richtung auf der Platte des Wagens befestigen. Ist α die Polarisationsstellung, β die Analysatorstellung, so muß sein:

$$\alpha + \beta = c.$$

Die Versuche ergaben:

α	β	c
0°	$118^\circ 2,5'$	$118^\circ 2,5'$
10	108 3	118 3,0
20	98 4,7	118 4,7
30	98 2	118 2,0
40	78 0	118 0
50	68 5	118 5
60	58 2	118 2
70	48 3,2	118 3,2
80	38 2,8	118 2,8
90	28 2,3	118 2,3

Mittel $118^\circ 2,75'$

wobei die Werte von β als Mittel von je drei Einstellungen ermittelt wurden. Der größte mittlere Fehler der Werte für β beträgt $\pm 0,9'$, der mittlere Fehler des Mittelwertes ca. $0,5'$, so daß die Genauigkeit der Teilung der Leistungsfähigkeit des Apparates angemessen ist. Es wurde dann die Horizontalstellung des Analysators bzw. Polarisators ermittelt. Dies geschah in der Weise, daß der Polarisator ausgeschaltet wurde und die unter dem Polarisationswinkel von einer gut planparallelen Platte reflektierten Strahlen beobachtet wurden. Die Einstellung auf Dunkelheit ergab die Horizontalstellung des Analysators, und mit Hilfe der oben ermittelten Konstante diejenige des Polarisators.

Es wurde dann das Okularteil in normaler Gebrauchsstellung auf R befestigt und die Prismenkombination eingeführt. Der Polarisator wurde so gestellt, daß seine Schwingungsebene gegen die Horizontale unter 45° geneigt war; dann wurde der Analysator in der Lage schärfster Verdoppelung festgestellt.

Es ergab sich nun, daß die Justierung des Kompensators am besten zu bewerkstelligen ist, wenn man mit Hilfe der Lummerschen Doppelringe am Apparat selbst die Justierung vornahm. Die Azimutstellung ergab sich mit äußerster Schärfe. Die Länge des Keiles läßt vier Auslöschungsstellungen zu. Für grünes Quecksilberlicht ($\lambda = 546 \mu\mu$) ergab sich nach Messungen vom 3./12. 1911: 8,419; 1,703; -5,031; -11,762. Jede dieser Zahlen ist als Mittel von 20 Einstellungen gewonnen, und zwar wurden die Einstellungen bei verschiedenen Azimuten des Kompensators gemacht, um Fehler auszuschalten, welche durch die von den Keilen des Kompensators erzeugten Nebenbilder des Spaltes veranlaßt sein können. Es ergibt sich also für die Keillänge, die einer Gangdifferenz des grünen Quecksilberlichtes von einer Wellenlänge entspricht

$$6,716 \quad 6,734 \quad 6,731.$$

Also im Mittel

$$6,727 \pm 0,005.$$

Die hierfür benutzten Ablesungen wurden an verschiedenen Tagen und nach Neujustierung des Kompensators wiederholt kontrolliert und ergaben gute Übereinstimmung. Eine Kontrolle am 18./6. 1912 ergab beispielsweise die Einstellungen (Mittel von 10 Ablesungen mit verschiedenem Kompensatorazimut)

$$1,754 \quad -4,970,$$

also für die Kompensatorkonstante

$$6,724.$$

Temperaturänderungen änderten die Lage der Auslöschungsstellungen, jedoch blieb die Kompensatorkonstante merklich unbeeinflusst.

Sind die Variationen der Spannung innerhalb des beobachteten Querschnittes erheblich, wie bei den später zu erwähnenden Messungen an kleinen, stark gespannten Glasstäbchen, so sinkt die Genauigkeit der Einstellung, da sich bei der in diesem Falle eintretenden Strahlenkrümmung und der noch restierenden Elliptizität eine allgemeine Helligkeit dem Phänomen überlagert. Immerhin ist auch bei einem Gangunterschied $(n_0 - n) d = \lambda$ bei drei Einstellungen der mittlere Fehler erst 0,009, so daß auch bei ungünstigen Versuchs-

anordnungen der Einstellungsfehler nur etwa 0,15 Proz. der Kompensatorkonstante betrug.

Ist die Spannungsdifferenz innerhalb des beobachteten Querschnittes klein genug, um mit großer Blende arbeiten zu können, so ist die Einstellung am besten in der Weise vorzunehmen, daß der Okularspalt auf die Breite des Kollimatorspaltbildes gebracht wird. Durch diese Begrenzung des Interferenzphänomens wird der Verdoppelungsstreifen scheinbar schärfer. Die Intensitätsverteilung erscheint in dem Sinne geändert, daß die Intensität der dunkleren Partien scheinbar vergrößert ist, wie es die gestrichelte Kurve in Fig. 2 andeutet, deren Ordinaten im zehnfachen Maßstab der ausgezogenen Kurve dargestellt sind. Auftretende Elliptizität verschiebt den Streifen gegen die Spaltränder, eine Winkelablenkung des ganzen Phänomens gibt sich dadurch kund, daß das Bild des Kollimatorspaltes gegen den Okularspalt sich verschiebt. Deckt der Okularspalt nur das halbe Gesichtsfeld, so ist diese prismatische Wirkung deutlich erkennbar und kann leicht durch Nachdrehen des Beobachtungsfernrohres eliminiert werden.

8. Messungen an großen Platten.

Um über die Verteilung der Spannung in Glasstücken klar zu werden, wurden zuerst einige große Scheiben in der Weise gemessen, daß die Spannung in einer großen Zahl von Punkten bzw. Zonen mit Hilfe der vorher beschriebenen Anordnung bestimmt wurde. Da nun von Punkt zu Punkt sowohl Größe als Achsenlage variiert, so versuchte man zunächst die Messung in der Weise auszuführen, daß bei feststehendem Polarisatorazimut von 45° für jede Stelle der Platte zwei Messungsreihen ausgeführt wurden, deren eine bei einem Babinetazimut von 45° gegen das Polarisatorazimut, deren andere bei einem Babinetazimut von $22\frac{1}{2}^\circ$ ermittelt wurde. Es läßt sich daraus in verhältnismäßig einfacher Weise sowohl Achsenlage als auch Größe der Spannung ermitteln, jedoch mit dem einen Nachteil, daß die Werte für die Spannung sich nicht eindeutig ergeben. Fällt nämlich die Schwingungsrichtung des Polarisators mit der Schwingungsrichtung eines durch das Versuchsobjekt gehenden Strahles zusammen,

so wird bei jedem Azimut des Babinetschen Kompensators die Messung den Wert Null ergeben, auch wenn an dem betreffenden Punkte eine endliche Spannung existiert. Man erhält also im allgemeinen nicht das direkte Spannungsbild der Platte, sondern man mißt den richtigen Spannungswert nur für diejenigen Zonen, in welchen die Achsenlage um 45° von der Schwingungsrichtung des Polarisators oder Analysators sich unterscheidet. Wie bekannt, liegt das schwarze Kreuz bei einer gespannten Platte an denjenigen Stellen, wo die Schwingungsrichtung der das Versuchsstück durchsetzenden Strahlen mit derjenigen von Analysator oder Polarisator koinzidiert. Es zeigte sich, daß an denselben Stellen mit Hilfe des Apparates, im parallelen Licht gemessen, ebenfalls die Spannung Null sich ergibt, was jedoch nach dem oben Angeführten nicht richtig ist, da bei Drehung der Nicols sich das schwarze Kreuz mit der Schwingungsebene der Nicols dreht.¹⁾

Es war bei diesen Messungen die Platte stets nur parallel zu sich selbst in ihrer Ebene verschoben worden, und zwar in der Weise, daß die Platte in ein quadratisches Netz eingeteilt worden war, dessen Quadratseiten je 2 cm betrugen. Dabei mußte natürlich in zwei um ca. 45° gegen die Horizontale geneigten Graden bzw. Hyperbelasten die Schwingungsrichtung in der Platte mit der durch Analysator und Polarisator festgelegten Schwingungsrichtung koinzidieren, was bewirkte, daß eben an den gleichen Stellen, wo im konvergenten Licht die Spannung 0 war, diese auch bei der Messung im Apparat sich im gleichen Werte ergab. Es mußte mithin die Messung nach einem anderen Verfahren durchgeführt werden, das, wenn irgend möglich, ohne Umrechnung ein diskutierbares Maß für den in der Platte vorhandenen Spannungszustand ergab. Es zeigte sich nun bei weiteren Messungen, daß die in einer kreisförmigen Platte vorhandene Spannung wenigstens in den äußeren Partien eine nahezu kreisförmige Verteilung besitzt, wenn die Platte bereits in dieser Kreisform gesenkt wurde. Es ergibt sich also folgendes:

Soll der Spannungszustand an irgend einer Stelle einer kreisförmig begrenzten Platte exakt bestimmt werden, so muß

1) Vgl. H. Schulz, Zeitschr. f. Instrumentenk. 33. p. 247—249 1913.

bei feststehendem Kompensator die Platte in ihrer Ebene um diesen Punkt gedreht werden und die größte sich ergebende Spannung bzw. die größte sich ergebende Kompensatorablesung gibt den Spannungsgrad, während die Achsenrichtung an der gemessenen Stelle parallel den Hauptschwingungsrichtungen des Kompensators bei größter Ablesung ist.

Da eine derartige Vorrichtung jedoch für größere Platten, wie sie bei der Ausmessung des Apparates wesentlich in Frage kommen, eine zu große Komplikation bedeutet und überdies die Messung sehr langwierig würde, so wurde für die Messung ein Näherungsverfahren benutzt, welches sich in folgender Weise charakterisieren läßt.

Da, wie bereits eben bemerkt, die Spannung in kreisförmig gesenkten Platten nahezu kreisförmige Verteilung zeigt, und die Schwingungsrichtungen an jeder Stelle der Platte infolgedessen nahezu radial und tangential liegen, so ergibt sich daraus, daß man wenigstens am Rande den richtigen Spannungswert erhält, wenn die Platte so orientiert wird, daß ihre Radien bzw. die Tangenten mit den Schwingungsrichtungen des Kompensators zusammenfallen, welche ihrerseits einen Winkel von 45° mit denen des Polarisators bzw. Analysators bilden. Es wurde also die Platte derartig angeordnet, daß die Messung stets längs eines Durchmessers ausgeführt wurde, wobei die Schwingungsrichtung des Kompensators horizontal bzw. vertikal gelegt war. Wie das nach dieser Methode erhaltene Spannungsbild ergibt, ist in der Tat die Verteilung der Spannung nahezu konzentrisch, jedoch zeigt sich bei fast jeder Platte in der Mitte eine merkliche Abweichung, so daß die nach dieser Methode auf Grund der Messungen konstruierten Spannungsbilder dem Interferenzbilde eines zweiachsigen Kristalles sehr ähnlich sind.

Am günstigsten ist die Darstellung in der Weise, daß längs zweier senkrechter Durchmesser gemessen wird, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie der Achsenebene eines zweiachsigen Kristalles bzw. der dazu senkrechten Ebene entsprechen. In dieser Weise dargestellt, ergeben sich für eine Platte (5672) von 22 mm Durchmesser und 34 mm Dicke die zwei beifolgenden Kurven (Fig. 7) und aus ihnen die mittlere Spannungsverteilung längs eines Radius. Für eine weitere

Platte (5312) von 39 mm Dicke und 24 cm Durchmesser ergeben sich die in Fig. 8 dargestellten Kurven. Es zeigt sich, daß gegenüber der Platte 5672 ein merklicher Unterschied vorhanden ist, insofern, als letztere Platte eine Spannungsverteilung besitzt, bei der die Spannung von der Mitte zum Rande verhältnismäßig schnell und gleichmäßig zunimmt,

5672

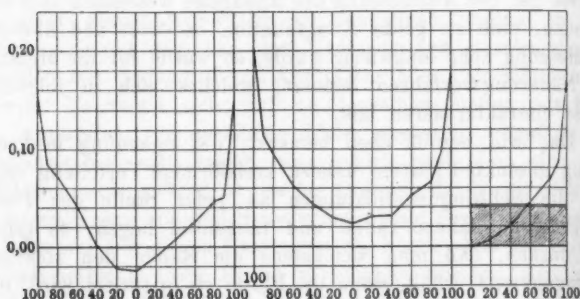


Fig. 7.

während bei Platte 5312 eine mittlere Zone von ca. 20 cm Durchmesser als praktisch spannungsfrei zu betrachten ist,

5312

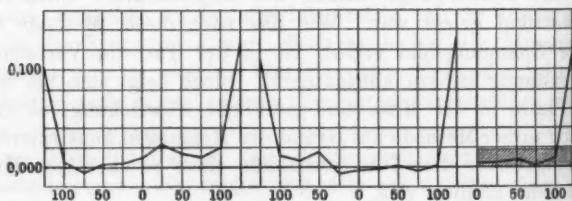


Fig. 8.

und nur die Randzone einen merkbaren Betrag aufweist. Um nun für die Platten einen vollkommen definierten Spannungswert geben zu können, sei derjenige Wert als *mittlere theoretische Doppelbrechung* der Platte definiert, der durch Gleichung

$$S_0 = \int \frac{S_r dr_r}{R}$$

dargestellt ist, wobei S_r die zu dem Längenelement dr_r des Radius gehörige Doppelbrechung bezeichnet.

Es folgt für diesen Wert bei Platte 5672:

$$S_0 = \frac{0,042}{6,727} \cdot \frac{0,000546}{34} = 1,0 \cdot 10^{-7},$$

während für die Platte 5312 folgt:

$$S_0 = \frac{0,017}{6,727} \cdot \frac{0,000546}{39} = 0,35 \cdot 10^{-7}.$$

Platte 5312 ist besonders gut gekühlt, Platte 5672 entspricht der normalen „Fernrohrkühlung“ und ist für die meisten Zwecke noch ohne Nachteil verwendbar.

9. Messungen an den Glasstäbchen.

Bei der Kleinheit der Versuchsstücke war es nicht möglich, in gleicher Weise vorzugehen und aus der Verteilung der Doppelbrechung, wie bei den großen Platten, einen Mittelwert der Spannung zu gewinnen, weil bei dieser Behandlungsweise die erforderliche Kleinheit der Blende S_3 schon zu störenden Beugungserscheinungen Veranlassung gab. Auf Grund der Verteilung der Doppelbrechung an großen Glasstücken wurde die Messung in folgender Weise ausgeführt:

Die Glasstäbchen $ABCD$ wurden in eine Rinne eingelegt (vgl. Fig. 9), vor der eine Blende $A'B'C'D'$ befestigt war. Es wurde auf diese Weise beim Einlegen in die Rinne stets dieselbe Partie ausgeblendet, und die Mittelwertbildung erfolgte durch die Messung selbst. Man erhielt auf diese Weise einen Wert der Doppelbrechung, den ich im Gegensatz zu dem oben definierten *theoretischen Mittelwert* der Doppelbrechung als *empirischen Mittelwert* der Doppelbrechung bezeichnen möchte. Die Größe der Blende betrug 1 mm, der Abstand der Blendenkante $A'B'$ von der Kante AB des Versuchsstückes 0,3 bis 0,4 mm.

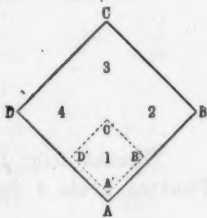


Fig. 9.

Die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator waren parallel zu den Begrenzungskanten des Versuchsstückes,

die Hauptschwingungsrichtungen des Kompensators bildeten mit den Schwingungsrichtungen der Polarisationsprismen einen Winkel von 45° . Es wurden bei jedem Glasstücke in den Stellungen 1 bis 4 je sechs Messungen ausgeführt und nach je drei Messungen der Kompensator um 90° gedreht. War die Spannungsfigur zwischen gekreuzten Nicols symmetrisch, so ergaben auch die an den vier Stellen des Versuchsstückes gemessenen mittleren Doppelbrechungen merklich gleiche Werte. — Der Nullpunkt wurde vor und nach jeder Messung kontrolliert. Die Beobachtung gestaltete sich folgendermaßen

0,211 (5788)

 $\lambda = 546,1$

Nr. 113

Azimut d. Kompensators $\alpha_1 = 231,1$ $\alpha_2 = 321,1$

Nullpunkt

α_1	α_2	α_1	α_2	
1,814	1,746	1,448	2,072	} Punkt 1
1,858	1,710	1,482	2,100	
1,820	1,690	1,411	2,089	
1,834	1,723	1,468	2,158	} Punkt 2
1,857	1,748	1,412	2,054	
1,820	1,719	1,449	2,100	
1,833	1,723	1,487	2,083	} Punkt 3
		1,469	2,000	
		1,480	1,993	
		1,494	2,067	} Punkt 4
		1,525	2,067	
		1,441	2,045	

Hieraus folgt für die Mittelwerte der Spannung in den Punkten 1 bis 4 für die verschiedenen Kompensatorazimute:

α_1	α_2	Mittel
0,386	0,364	0,375
0,390	0,381	0,386
0,354	0,302	0,328
0,346	0,387	0,341
		0,357

Der Wert 0,357, welcher direkt als Mittel der Kompensatorablesungen sich ergibt, ist nun noch zu reduzieren auf die Differenz der Brechungsindizes. Es ergeben sich auf diese Weise für die verschiedenen Glasarten die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte.

Glastyp (Schmelze)	Nr. des Versuchsstückes	Temperatur der Härtung	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
O 2994 (5770)	22	675,7	14,8
	21	629,3	11,39
	23	601,2	0,47
	20	563,3	0,53
O 3453 (5903)	27	541,8	nicht meßbar
	25	499,8	4,84
	24	460,0	0,87
	26	406,1	0,29
O 3832 (6293)	35	581,9	20,6
	32	550,6	5,34
	33	513,3	1,12
	34	488,8	0,74
O 3439 (5591)	36	540,5	29,2
	37	506,0	16,0
	38	466,5	4,68
	39	403,7	0,56
O 2122 (5847)	41	697,2	—
	40	665,0	8,03
	42	634,4	2,43
	44	604,3	0,67
	43	559,3	0,41
U V 3199 (4668)	47	579,9	29,7
	45	531,3	6,71
	46	490,7	1,52
	48	456,9	0,69
O 203 (6335)	57	611,8	34,0
	56	591,5	25,0
	55	558,2	20,2?
	54	533,0	6,27
	58	513,8	4,03
O 2071 (5930)	86	700,5	57,1
	87	650,7	8,12
	88	602,1	1,43
O 722 (6255)	90	656,3	50,6
	89	620,2	19,3
	91	585,4	5,12
	92	534,5	1,19
O 463 (6536)	93	622,6	26,5
	94	585,8	5,99
	95	537,3	1,33
O 578 (6015)	96	621,5	32,6
	97	587,6	21,5
	98	536,8	4,68
	99	481,0	1,36

Glastyp (Schmelze)	Nr. des Versuchsstückes	Temperatur der Härtung	$(n_0 - n_e) \cdot 10^6$
<i>O</i> 3269 (5597)	100	579,0	—
	101	544,2	21,8
	110	511,3	7,39
	111	461,5	2,60
<i>O</i> 748 (6427)	103	580,7	28,5
	104	548,7	20,4
	108	510,1	7,14
	109	461,2	1,31
<i>O</i> 211 (5788)	112	656,7	43,8
	105	620,7	15,8
	106	586,8	4,26
1447 ^{III} (6367)	115	615,6	52,6
	107	580,8	23,6
	114	544,6	6,99
	116	512,5	2,01
<i>O</i> 802 (5168)	120	651,9	37,7
	119	616,2	27,6
	118	580,2	8,40
	121	530,9	1,35
<i>UV</i> 3248 (6224)	130	615,6	45,9
	128	581,8	25,9
	129	546,9	7,88
	131	495,7	1,81
<i>S</i> 367 (<i>S</i> 433)	169	555,8	—
	167	521,5	19,1
	170	484,9	2,19
	166	451,5	0,49
<i>S</i> 386 (<i>S</i> 350)	169	514,9	—
	165	481,2	13,2
	163	451,2	12,4
	164	415,1	0,98
<i>S</i> 389 (<i>S</i> 389)	173	522,3	—
	172	486,1	27,5
	171	451,1	4,53
	174	416,2	1,03

Sämtliche hier angegebenen Versuchsstücke wurden zwischen gekreuzten Nicols photographiert; es war dies besonders deshalb erwünscht, weil bei der Messungsmethode bei stark gespannten Stücken nicht entschieden werden konnte, wieviel ganze Wellenlängen zu dem durch die Kompensatormessung ermittelten Bruchteil hinzugefügt werden müssen. Es sind in

der beifolgenden Taf. II¹⁾ die Spannungsbilder einer Reihe von Stäben angegeben, aus welchen schätzungsweise die Größen des Gangunterschiedes entnommen werden können.

Das allgemeine Bild der Abhängigkeit der erzeugten Spannung von der Kühltemperatur ist in Fig. 10 und 11 gegeben.

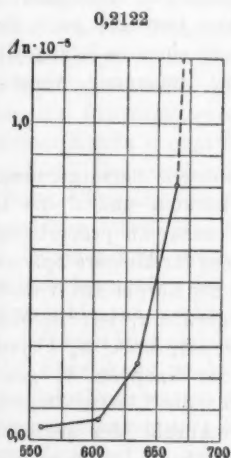


Fig. 10.

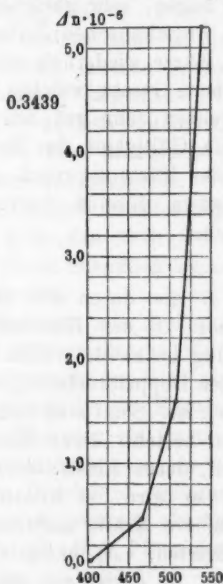


Fig. 11.

Als Ordinaten sind die gemessenen Spannungen, ausgedrückt durch die Differenz der Brechungsindizes, als Abszissen die Kühltemperaturen angegeben. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Kurven im wesentlichen den Charakter einer Hyperbel trägt, deren Gleichung durch

$$(\tau_0 - \tau)(S + S_0) = C$$

gegeben ist, wo τ die Härtungstemperatur, S die zugehörige mittlere Spannung ist und wo τ_0 , S und C Konstanten sind. Über die physikalische Bedeutung der Konstanten werden die folgenden theoretischen Erwägungen Aufschluß geben.

1) Die Zahlen unter den Photogrammen bezeichnen die Nummern des Versuchsstückes.

10. Theoretische Betrachtungen.

Zur Erklärung des Verhaltens gekühlter Gläser ist die von Maxwell¹⁾ eingeführte Betrachtung, daß die Körper aus Molekülgruppen bestehen, welche verschiedenes optisches Verhalten zeigen, sehr geeignet. Die in der Vorveröffentlichung in der Physikalischen Zeitschrift gegebene Ableitung, welche hier in Kürze wiederholt sein mag, führt bereits auf das oben angegebene Gesetz, welches sich innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen sehr gut den Beobachtungen anschließt. Setzt man die Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes auch für die durch den Härtingsprozeß, also durch einen im letzten Grunde thermischen Einfluß hervorgerufene Spannung voraus, so muß sein:

$$S = E \cdot D,$$

wobei D die durch den Härtingsprozeß hervorgerufene Deformation, E den Elastizitätskoeffizienten und S die innere Spannung bedeutet, welche nach Neumann proportional der optischen Doppelbrechung, wenigstens für kleinere Spannungen zu setzen ist. Setzt man voraus, daß der Körper aus N_1 -Molekülgruppen besteht, deren Elastizitätsgrenze x_1 ist; N_2 -Molekülgruppen, deren Elastizitätsgrenze x_2 ist, wobei x_2 kleiner als x_1 ist, so wird die Konstitution der Gruppen N_2 geändert, wenn innere Kräfte auftreten, welche die Elastizitätsgrenze x_2 überschreiten. N_1 entspricht der Anzahl der permanenten Moleküle, N_2 derjenigen der deformierbaren. Die auftretende Deformation selbst wird dann gegeben sein durch das Verhältnis $N_2:N_1$, so daß also für die Doppelbrechung in erster Näherung

$$D = a \frac{N_2}{N_1}$$

gesetzt werden kann, solange während des Kühlprozesses selbst eine Umwandlung beider Molekülgruppen ineinander nicht stattfindet, solange also die Relaxationszeit so groß ist, daß die Abkühlungszeit ihr gegenüber als unendlich klein zu betrachten ist. Dies ist zweifellos erlaubt, solange das Glas merklich unterhalb seiner Erweichungstemperatur bleibt.

1) G. Butcher, Proc. of the Lond. Math. Soc. 8. p. 103—135. 1876.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Anzahl der variablen Moleküle zu, d. h. es findet eine Umwandlung der Molekülgruppen von der Elastizitätsgrenze x_1 in solche mit geringerer Elastizitätsgrenze x_2 statt, bis bei einer Temperatur T_0 , welche der Erweichungstemperatur entspricht, sämtliche Moleküle die Elastizitätsgrenze x_2 haben. Diese Elastizitätsgrenze x_2 ist als sehr klein anzunehmen, so daß die durch den Kühlungsprozeß auftretenden inneren Spannungen die Elastizitätsgrenze x_2 überschreiten. Immerhin ist diese Elastizitätsgrenze x_2 noch als endlich zu betrachten, während bei noch höheren Temperaturen für eine bestimmte Anzahl von Molekülgruppen die Elastizitätsgrenze 0 eintritt. Von der Verflüssigungstemperatur an endlich haben sämtliche Molekülgruppen die Elastizitätsgrenze 0, d. h. das Auftreten unendlich kleiner Kräfte genügt bereits, um in unendlich kleiner Zeit eine endliche Deformation hervorzurufen.

Dieser Übergang von Molekülgruppen mit großer Elastizitätsgrenze x_1 wird also in zwei oder mehreren Stufen erfolgen. Während bei niedriger Temperatur das Glas als fester Körper zu betrachten ist, wird oberhalb der Erweichungstemperatur bis zur Verflüssigungstemperatur ein Zustand eintreten, den man kurz als plastisch bezeichnen kann, in welchem also bei Einwirkung auch geringer Drucke in endlicher Zeit eine endliche Deformation erreicht wird, während oberhalb der Verflüssigungstemperatur das Glas als eine Flüssigkeit von geringer Zähigkeit zu betrachten ist.

Die Elastizitätsgrenze ist dabei in der Weise aufzufassen, daß nur Formveränderungen in Frage kommen, während Volumenänderungen auch im flüssigen Zustande einen endlichen bzw. unendlich großen Widerstand zeigen.

Nach den Beobachtungen von Reiger nun kann man für die Abhängigkeit der Molekülzahl N_2 von der Temperatur unterhalb der Erweichungstemperatur die Beziehung ableiten:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{C_1}{\tau_0 - \tau} + C_2,$$

woraus sich ergibt:

$$(S_0 + S)(\tau_0 - \tau) = C.$$

C ist als konstant zu betrachten, solange die Relaxationszeit

groß ist. Dagegen ist C eine Funktion der Temperatur, sobald die Nähe des Erweichungspunktes erreicht ist.

In erster Näherung genügt für die Darstellung des Verhaltens auch oberhalb des Erweichungspunktes ein Ausdruck von der Form

$$(S + S_0)(\tau_0 - \tau) = C \cdot e^{-\varphi(\tau)}.$$

Diese abgeleitete Form gibt ihrer Natur gemäß zunächst nur für ein Volumelement, welches nur so groß zu wählen ist, daß innerhalb desselben das Verhältnis $N_2:N_1$ als merklich konstant zu betrachten ist. Da aber die hervorrufenden Ursachen für alle Volumelemente die gleichen sind, so ist der Konstante C für alle Volumelemente der gleiche Wert beizulegen. Wird nun an Stelle der von Ort zu Ort variierenden Drucke ein mittlerer Druck eingeführt, so muß die zugehörige mittlere Spannung durch die gleiche Beziehung gegeben sein.

Nach diesen Betrachtungen ist somit die Temperatur T , als diejenige zu betrachten, welche der Erweichungstemperatur entspricht. Die Konstante S_0 ergibt den Minimalwert der Spannung, während der Schnittpunkt mit der Abszissenachse diejenige Temperatur angibt, für welche Zug- und Druckspannung im Versuchsstück etwa in gleichem Maße vorhanden sind.

Wie bereits erwähnt, ist die Spannungsverteilung in einem durch schnelle Abkühlung gespannten Glase derart, daß in den äußeren Zonen Druckspannung, in den inneren Zugspannung vorherrscht. Ist der Temperatursturz während der Härtung sehr groß, so ist die Zone der Druckspannung überwiegend, und nur ein geringer Teil im Innern des Körpers besitzt Zugspannung. Bei der Messung der mittleren empirischen Spannung wird also bei großen Temperaturstürzen die Druckspannung, welche für den allgemeinen Fall auftritt, daß die Wellenfläche derjenigen eines optisch negativen Kristalls vergleichbar ist, in dem Resultat überwiegen. Wird diese als positiv angenommen, so wird sich demnach für den Wert der mittleren Doppelbrechung so lange ein positiver Wert ergeben, als die Druckspannung die Zugspannung überwiegt. Bei geringeren Härtungstemperaturen hingegen wird nur in den äußersten Schichten Druckspannung vorhanden sein, während

der
sitzt.
wird
Able
suchs
Zugs
Ansic
stützt

bei h
gesetz
Sinne
Spann
deut
0802
halten

E
höchst
der Sp
zeigen
Nicols
nahezu
B
temper
ergab
Tempe
Proben

der überwiegende Teil des Versuchsstückes Zugspannung besitzt. Die Messung, welche das Mittel der Spannung ergibt, wird also bei geringen Härtungstemperaturen eine negative Ablesung bedingen können. Wenn auch nur bei einem Versuchsstück (Nr. 389, O 41) sich das überwiegende Auftreten von Zugspannung zeigte, so wird doch die oben ausgesprochene Ansicht durch weiter unten anzugebende Beobachtungen gestützt.

11. Verhalten bei höheren Temperaturen.

Einfluß der Relaxationszeit. — Wie bereits erwähnt, wird bei höheren Temperaturen eine Abweichung von dem Hyperbelgesetz sich zeigen, und zwar muß die Abweichung sich in dem Sinne bemerkbar machen, daß bei höheren Temperaturen die Spannung von der Temperatur nahezu unabhängig wird. Andeutungen dieses Verhaltens finden sich bei O 203, O 578, O 748, O 802 und S 386. Sehr charakteristisch war für dieses Verhalten O 608, für welches die Messungen folgen:

Glastyp (Schmelze)	Nr. des Versuchsstückes	Temperatur der Härtung	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
O 608 (6060)	127	650,6	25,8
	126	616,5	26,8
	124	581,3	26,7
	122	580,8	26,3
	125	547,5	24,4
	123	545,2	23,6

Es bleibt somit die Spannung fast konstant; bei den höchsten Temperaturen zeigt sich sogar eine geringe Abnahme der Spannung. Daß dieses Verhalten in der Tat reell ist, zeigen die Aufnahmen der Versuchsstücke zwischen gekreuzten Nicols; das Spannungsbild für sämtliche Versuchsstücke ist nahezu gleich (Fig. 12, Tafel II).

Bei nachträglich gespannten Stäbchen, deren Härtungstemperatur kleiner gewählt wurde, als die obigen Temperaturen, ergab sich als Fortsetzung der Spannungskurve für kleinere Temperaturen die Hyperbelfunktion. Die Werte für diese Proben waren:

Glastyp	Nr. des. Ver- suchsstückes	Härtungs- temperatur	$(n_0 - n_e) \cdot 10^3$
O 608	367	475,4	3,50
	366	501,1	7,92
	365	525,5	15,3

Das gleiche Verhalten zeigten die Bleigläser. Die Messungen für diese sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Glastyp (Schmelze)	Nr. des Ver- suchsstückes	Härtungs- temperatur	$(n_0 - n_e) \cdot 10^3$
O 378 (5981)	72	551,7	—
	71	519,5	—
	381	500,1	10,9
	380	480,9	7,47
	73	473,1	5,03
	379	460,5	3,37
	378	440,5	2,44
	74	422,4	1,78
	377	410,4	1,17
	375	380,2	0,83
	376	350,2	0,63
O 340 (5476)	65	512,3	—
	402	500,6	20,8
	62	493,5	—
	401	470,2	10,4
	60	462,5	5,90
	400	440,6	3,53
	61	411,5	1,70
	399	410,0	1,67
	397	380,1	0,94
	63	379,0	0,89
	398	350,5	0,75
	64	305,0	0,40
O 118 (6280)	28	511,8	24,2
	29b	473,0	15,1
	29a	472,0	13,4
	30	427,0	3,53
	31	379,0	1,34
	66	301,5	0,54
	68	261,6	0,34
	67	243,4	0,22
	69	243,0	nicht meßbar
	70	202,4	zersprungen

Glastyp (Schmelze)	Nr. des Versuchsstückes	Härtungs-temperatur	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
O 102 (6209)	77	529,5	22,1
	76	500,4	17,4
	388	500,0	14,5
	387	480,9	10,1
	75	470,2	8,35
	386	460,3	5,52
	385	440,0	3,32
	384	410,7	1,62
	78	402,6	1,45
	383	380,6	0,67
	382	350,5	0,58
O 41 (5791)	82	528,9	—
	79	501,9	16,4
	395	500,5	14,2
	394	480,1	11,9
	393	460,0	8,55
	80	45,6	7,35
	392	440,0	4,43
	391	409,8	1,38
	81	402,6	1,20
	390	380,4	0,51
	389	350,2	-0,25
O 98 (4818)	83	501,2	5,05
	374	500,3	4,18
	373	481,1	4,06
	372	460,5	4,18
	84	450,8	3,47
	371	440,5	2,34
	370	410,4	0,73
	85	402,1	0,52
	369	380,3	0,27
	368	350,0	0,07

In beifolgender Fig. 13 sind die Spannungen für die Gläser O 198, O 41, O 102, O 118, O 378 und O 340 dargestellt.¹⁾ Während die maximal erreichte Spannung für O 198 eine Kompensatorablesung von etwa 1,2 ergab, war die maximal erreichte Spannung für die übrigen Gläser merklich höher. Welcher Maximalwert bei diesen Gläsern erreicht werden kann, ließ sich durch die bisher ausgeführten Versuche noch nicht definitiv ermitteln; das Maximum der erreichbaren Spannung dürfte nach der Figur für O 118 etwa zu suchen sein. Auf die Bedeutung dieses Maximums werde ich weiter unten noch einmal zurückkommen.

1) Ordinate ist die Kompensatorverstellung.

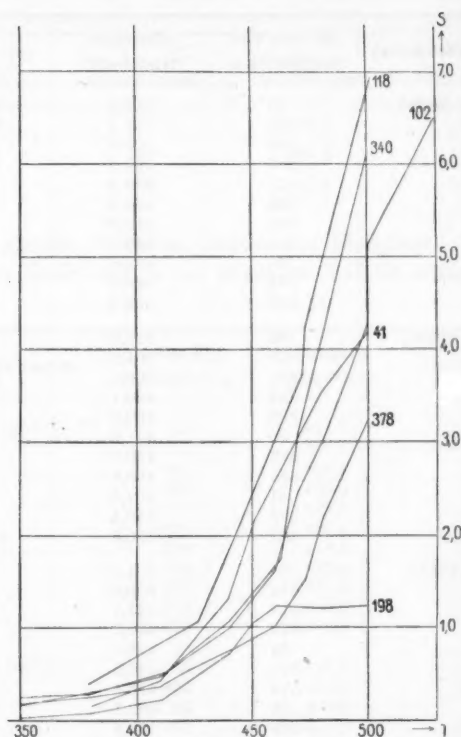


Fig. 13.

12. Die Spannungskonstanten.

Wie soeben ausgeführt, gilt die einfache Beziehung

$$(\tau_0 - \tau)(S + S_0) = C$$

zwischen Härtungstemperatur und erzeugter Spannung nur unterhalb einer bestimmten Temperatur, wo der Einfluß der Relaxationszeit zu vernachlässigen ist, wo also während der Zeit der Abkühlung kein Ausgleich der Spannungen mehr erfolgen kann. Zur Berechnung der Konstanten C , S_0 , T_0 dürfen also nur Werte benutzt werden, welche geringen Härtungstemperaturen entsprechen, wo ein Umbiegen der Kurve nach

rechts noch nicht zu bemerken ist. Mathematisch kann, wenn eine größere Anzahl von Beobachtungswerten vorliegt, diese Entscheidung in der Weise geschehen, daß die Berechnung der einzelnen Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgt und dann sukzessive die den höheren Härtungstemperaturen entsprechenden Beobachtungswerte fortgelassen werden. Werden nur Werte unterhalb der Erweichungstemperatur zur Berechnung benutzt, so bleiben die Werte für C , S_0 und T_0 konstant, ein Beweis, daß von dieser Stelle ab die Voraussetzungen, welche zur Ableitung des einfachen Gesetzes gemacht wurden, die Erscheinungen im wesentlichen umfassen.¹⁾ Die auf diese Weise ermittelten Konstanten der Bleigläser sind nebst dem prozentischen Gehalt der Gläser an PbO , in folgender Tabelle angegeben:

Glastyp	Bleigehalt PbO %	T_0	S_0	C
O 198	70,0	469,4°	-0,181	23,5
O 41	61,0	473,3°	-0,480	58,3
O 102	50,5	494,2°	-0,291	66,3
O 118	43,0	490,4°	-0,205	73,8
O 340	33,5	485,06°	-0,142	45,6
O 378	25,7	497,59°	-0,146	45,0

Für die Temperaturen T_0 scheint mit wachsendem Bleigehalt eine Abnahme stattzufinden, jedoch ist diese nicht sehr stark ausgeprägt. Viel stärkere Änderung mit dem Bleigehalt zeigen die Konstanten Cb und S_0 , deren Werte in Fig. 14 dargestellt sind. Wie aus der Figur ersichtlich, steigen die Werte für C und S_0 (ihrem absoluten Werte nach) zunächst stark an. Ein Maximum wird überschritten zwischen 40 und 60 Proz. Gehalt an PbO . Das Maximum ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß sich bei einem entsprechenden Prozentgehalt von Bleioxyd eine neue Verbindung zwischen PbO und SiO_2 bildet, wodurch, wie aus anderen Messungen bereits bekannt, bestimmte Eigenschaften des Glases in einem der anfänglichen Wirkung des Oxydes entgegengesetztem Sinne beeinflußt werden können.

Verlängert man die Kurven nach der Seite höheren Bleigehaltes hin, so würde die Achse sowohl von der C -Kurve als

1) H. Schulz, Zeitschr. f. Instrumentenk. 33. p. 252. 1913.

auch von der S_0 -Kurve bei etwa 76 Proz. PbO geschnitten, um sodann eine Vorzeichenumkehr für die Konstanten C und S_0 anzudeuten.

Dieses Verhalten hat die physikalische Bedeutung, daß die Form der Wellenfläche bei höherem Bleigehalt sich ändert, daß somit bei höherem Bleigehalt positive Doppelbrechung eintritt. Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch bei den Pockelsschen Messungen durch Extrapolation ein Bleigehalt von 75,7 Proz. als der Gehalt ermittelt wurde, für welchen dieses Glas vollkommen spannungsfrei für eine bestimmte Wellenlänge bleibt. Man würde also durch diese Beobachtungen auf dieselbe Zusammensetzung eines bei beliebigen äußeren Einflüssen spannungsfrei bleibenden Glases kommen, wie es Pockels bei seinen Messungen ableitete.

In Übereinstimmung damit stehen auch die bereits veröffentlichten Resultate für das Glas S 386. Dieses ergab, daß die Wellenfläche das entgegengesetzte Verhalten zeigt als bei den übrigen Gläsern, somit eine positive Doppelbrechung. Die

Übereinstimmung geht sogar noch weiter. Es konnten, nachdem für S 386 noch ein weiterer Punkt ermittelt worden war, dessen Härtungstemperatur ca. 428° betrug, also noch in dem Teil der Kurve gelegen war, für welchen das dreikonstantige Gesetz gilt, die Konstanten für dieses Glas ermittelt werden. Es ergab sich:

$$S_0 = + 0,2178,$$

$$T_0 = 456,6^\circ$$

$$C = - 21,13.$$

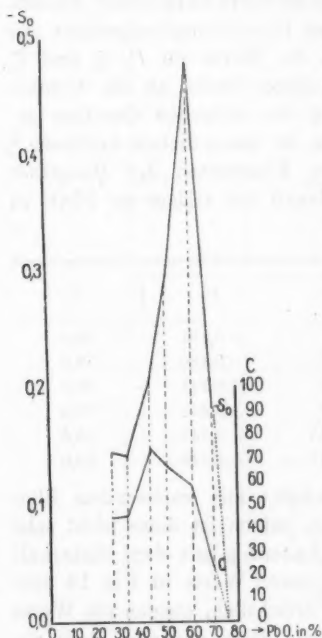


Fig. 14.

O 102

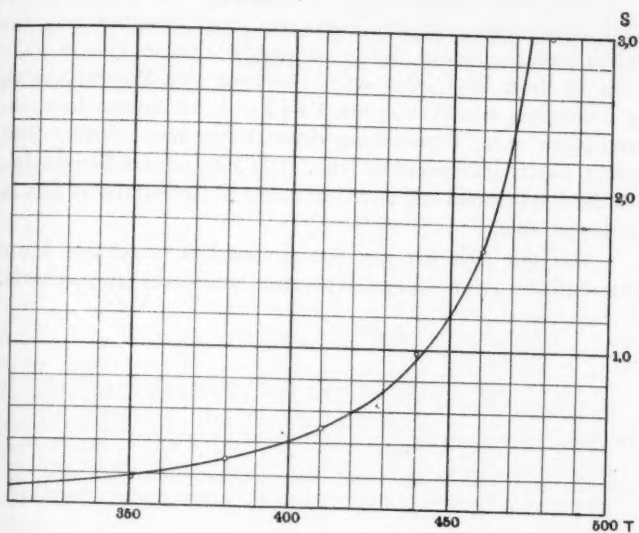


Fig. 15.

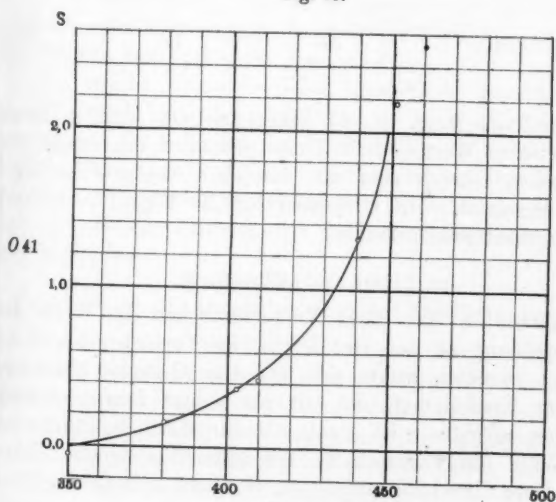


Fig. 16.

Trägt man diese Werte, welche einem Gehalt von 79 Proz. PbO entsprechen, in die Kurve ein, und ermittelt man den Schnittpunkt mit der Achse, so ergibt sich in diesem Falle etwa 74 Proz. PbO, also eine Änderung des Prozentgehaltes in demselben Sinne, wie ihn Pockels bei seinen Kontrollmessungen unter Verwendung eines Glases mit höherem Bleigehalt durch Interpolation fand. Der Einfluß des Bleigehaltes auf die Doppelbrechung dürfte also durch die Kurven in Fig. 14 festgelegt sein.

Wie gut sich die aus den Konstanten errechnete Kurve unterhalb der Erweichungstemperatur den Messungen anschließt,

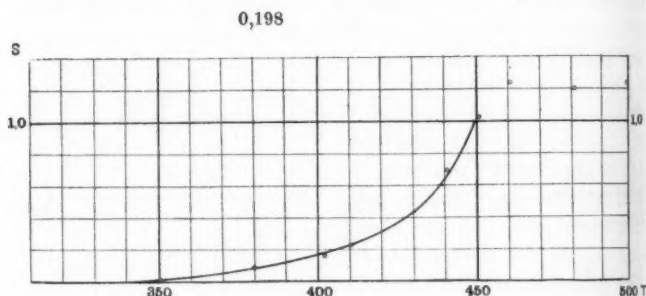


Fig. 17.

möge durch die Figg. 15—17 gekennzeichnet sein, in denen die gemessenen Werte durch Kreise gekennzeichnet sind. Die ausgezogenen Kurven sind mit den oben angegebenen Konstanten errechnet. Die Ordinaten für die Figg. 15—17 sind die Kompensatorverstellungen.

13. Polare Doppelbrechung.

Während bei fast allen Versuchsstücken die Werte der Doppelbrechung an den vier Ecken des Versuchsstückes sich als gleich ergeben, zeigte sich bei dem Gelbglas 5899 eine besondere Erscheinung, die wir als polare Doppelbrechung bezeichnen möchten. Es ergab sich für sämtliche Stücke des Glases 5899 die Eigenschaft, daß gegenüberliegende Ecken gleiche Doppelbrechung aufwiesen, während anstoßende Ecken merklich verschiedene Werte für die Doppelbrechung zeigten.

Nebenstehende Fig. 18 zeigt die beiden Werte für die Doppelbrechung in den ausgezogenen Linien, während die gestrichelte Linie den Mittelwert angibt. Die Werte für die Versuchsstücke sind folgende:

Nr. des Versuchsstückes	Härtungstemperatur	Spannungswerte $\Delta n \cdot 10^6$		Mittel $\Delta n \cdot 10^6$
53	691,5	—	—	44
52	641,4	—	—	13,52
51	613,2	3,99	2,77	3,38
50	594,0	2,13	0,629	1,38
49	562,8	1,02	0,24	0,63

Die Spannungswerte sind hier bereits auf die Differenz der Brechungsindizes umgerechnet. Zur Kontrolle sind auch hier die Spannungsaufnahmen zwischen gekreuzten Nicols (Fig. 19, vgl. Taf. II) beigelegt.

Auch bei ihnen tritt die diagonale Symmetrie deutlich hervor, besonders bei den Stücken mit geringerer Spannung.

Auf welche Ursachen diese Erscheinung zurückzuführen ist, steht noch nicht fest; vielleicht ist sie bedingt durch die Anwesenheit des Schwefelcadmiums, welches als Farbstoff dient. Erfolgt die Ausscheidung bzw. Kristallisation der Farbstoffteilchen als Greenokit in bestimmter Orientierung, so könnte dadurch eine Erscheinung, wie sie beobachtet wurde, hervorgerufen werden.

14. Ausgleich der Doppelbrechung bei Zimmertemperatur.

Um den Einfluß der Zeit, welche zwischen dem Härungsprozeß und der Messung des Glasstückes verstreicht, gegebenenfalls mit berücksichtigen zu können, wurden bereits bei einigen Gläsern (O 118, O 198) die Proben mehrfach gemessen, wobei zwischen den einzelnen Messungen längere Zeiten lagen.

Für O 118 ergaben die Versuchsreihen:

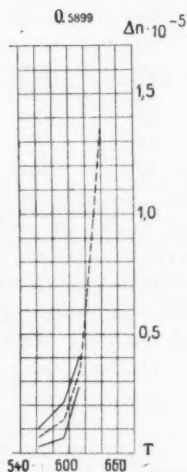


Fig. 18.

Nr.	T	$\Delta n \cdot 10^6$, gemessen am 27./6. 1912	$\Delta n \cdot 10^6$, gemessen am 31./7. 1912	Differenz
28	511,8	24,6	21,4	+3,2
29b	473,0	15,2	12,2	+3,0
29a	472,0	13,5	11,1	+2,4
30	427,0	3,55	3,03	+0,52
31	379,0	1,34	1,31	+0,03
66	301,5	0,54	0,53	+0,01
68	261,6	0,34	0,37	-0,03
67	248,4	0,22	0,32	-0,10

Für O 198 ergab sich:

Nr.	T	$\Delta n \cdot 10^6$, gemessen am 16./7. 1912	$\Delta n \cdot 10^6$, gemessen am 23./12. 1912	Differenz
83	501,2	5,06	4,79	+0,27
84	450,8	3,46	3,27	+0,19
85	402,1	0,52	0,57	-0,05

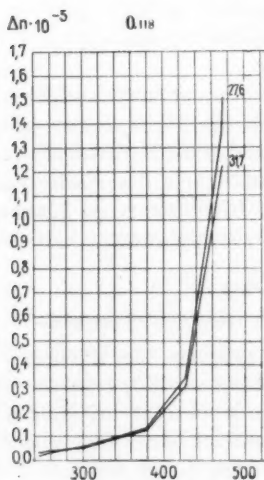


Fig. 20.

Es zeigt sich also sowohl bei O 118, für welches die Zahlen in Fig. 20 dargestellt sind, als auch bei O 108 folgendes Verhalten: Bei den großen Spannungswerten findet eine merkliche Abnahme der Spannung auch bei Zimmertemperatur statt, während bei geringeren Spannungsgraden, entsprechend den tiefen Härtungstemperaturen, eine geringe aber noch deutlich nachweisbare Zunahme der Spannung sich ergibt.

Bei Gültigkeit des schon oben erwähnten Hooke'schen Gesetzes

$$S = E \cdot D$$

folgt durch Differentiation nach der Zeit:

$$\frac{dS}{dt} = E \cdot \frac{dD}{dt}$$

Bei einer endlichen inneren Reibung des Körpers wird nun die innere Spannung die Tendenz zeigen, sich auszugleichen. Setzt man mit Maxwell diese Abnahme proportional der vorhandenen Spannung bzw. Doppelbrechung S , so folgt

$$\frac{dS}{dt} = E \cdot \frac{dD}{dt} - \frac{S}{T}.$$

Setzt man die Deformation D als konstant voraus, so wird

$$(a) \quad S_t = E D \cdot e^{-\frac{t}{T}},$$

wo T die Relaxationszeit darstellt.

Da die Deformation sich innerhalb endlicher Zeiten, wie die obigen Zahlen zeigen, nur wenig ändert, so ist es im allgemeinen gestattet, die Deformation als konstant vorauszusetzen und Gleichung (a) als gültig für den Prozeß des Abklingens der inneren Spannung anzunehmen, wobei für ED die Anfangsspannung S_a gesetzt werden darf, so daß die Gleichung lautet:

$$S_t = S_a e^{-\frac{t}{T}}$$

(der Index t soll die Zugehörigkeit zur Zeit t bezeichnen).

Auf Grund dieser Gleichung läßt sich wohl die Abnahme der Differenz der Doppelbrechung mit fallender Anfangsspannung erklären, nicht aber der Vorzeichenwechsel (die scheinbare Zunahme der Spannung) erklären. Denn bei beliebiger Verteilung der Spannung innerhalb des beobachteten Querschnittes lassen sich die zur Zeit Null bzw. t beobachteten mittleren Spannungswerte in der Form schreiben:

$$\bar{S}_a = \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b S_{xy} dx dy,$$

wo a und b die Seiten des rechteckig gedachten anvisierten Querschnittes sind, bzw.

$$\begin{aligned} \bar{S}_t &= \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b S'_{xy} dx dy = \frac{1}{ab} \int_0^a \int_0^b S_{xy} \cdot e^{-t/T} dx dy \\ &= \frac{e^{-t/T}}{ab} \int_0^a \int_0^b S_{xy} dx dy. \end{aligned}$$

Es ist also auf diese Weise ein Wechsel der Vorzeichen nicht zu erklären. Das Auftreten der scheinbaren Spannungszunahme kann durch zwei Ursachen bewirkt werden:

1. Ist bei kleinen Spannungen, wie sie hier stets infolge Überschreitens der neutralen Schicht im anvisierten Feld vorhanden sind, die Gültigkeit des Gesetzes nicht wahrscheinlich, weil bei kleinen Spannungen die Deformation D nicht als konstant vorausgesetzt werden darf.

2. Ändert sich die Achsenlage der Volumelemente des gespannten Körpers bei der Entspannung. Beim Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse ist es sehr wohl möglich, daß eine scheinbare Zunahme der Spannung bei verhältnismäßig schwach gespannten Stücken auftritt.

Nach diesen Ausführungen kann also eine schätzungsweise Berechnung der Relaxationszeit bzw. des Koeffizienten der inneren Reibung nur erfolgen unter Benutzung von Versuchsergebnissen, welche an Stücken mit relativ großen Anfangswerten der Spannung gewonnen sind.

Sind S_1 bzw. S_2 die Anfangswerte der Doppelbrechung, S'_t und S''_t zugehörige Werte der Spannung nach Verlauf der Zeit t , so gilt

$$S'_t = S_1 \cdot e^{-\frac{t}{T}},$$

$$S''_t = S_2 \cdot e^{-\frac{t}{T}}$$

und

$$\frac{S'_t}{S''_t} = \frac{S_1}{S_2},$$

welche Gleichung als Kriterium für die Anwendungsfähigkeit dieses Gesetzes benutzt werden kann. Für die Berechnung von T folgt dann

$$\lg \frac{S'_t}{S''_t} = -\frac{t}{T} \cdot \lg e,$$

$$T = -\frac{t \lg e}{\lg S'_t - \lg S''_t}.$$

Für O 118 ist nun

Nr.	S'_t/S_1
28	0,87
29 b	0,80
29 a	0,82
30	0,85
31	0,98

Es ist also bis Nr. 30 das Verhältnis S'_t/S_1 nahezu konstant, also für diese Werte eine Anwendung des obigen Gesetzes zulässig. Benutzt man das Mittel der ersten vier Zahlen, so folgt für T

$$T = + \frac{34 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 0,43}{0,078} = 1,6 \cdot 10^7 \text{ sec.}$$

Entsprechend folgt für $O 198$

Nr.	S_t/S_1
83	0,947
84	0,945
85	1,097

Unter Benutzung der beiden ersten Werte

$$T = \frac{160 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 0,43}{0,024} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ sec.}$$

Diese Zahlen ergeben für den Koeffizienten ϱ der inneren Reibung, wenn man für die Elastizitätskoeffizienten E und μ als Mittelwerte 5000 bzw. 0,25 annimmt, die Werte

$$\varrho = 3,2 \cdot 10^{10} \text{ für } O 118,$$

$$\varrho = 5,0 \cdot 11^{11} \text{ „ } O 198,$$

welche Werte mit den von Reiger¹⁾ zitierten Werten in der Größenordnung gut übereinstimmen.

Beobachter	Substanz	Temp.	ϱ
O. E. Meyer	Messing	ca. 15°	$3 \cdot 10^8$
Barus	Stahl (indirekt)	—	$25 \cdot 10^{15}$
	harter Stahl (direkt)	—	$1 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{17}$
	weicher Stahl	—	$6 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18}$
Voigt	Kupfer	—	$3,7 \cdot 10^6$
	Nickel	—	$12,5 \cdot 10^6$

Es sind diese eben für $O 118$ und $O 198$ berechneten Werte nur als Anhaltspunkte für die Größenordnung der

1) R. Reiger, Inaug.-Diss. Erlangen 1901. p. 9.

inneren Reibung aufzufassen. Exaktere Werte können erst erwartet werden, wenn die Gültigkeitsgrenzen der Maxwell'schen Annahme auf Grund neuer Versuche festgestellt worden sind. Immerhin ist bemerkenswert, daß auch hier für das weichere Glas O 198 ein höherer Wert für ρ sich ergibt als für das härtere Glas O 118, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Barus an Stahl.

15. Abhängigkeit der Härtungsspannung von der Form.

Um die Abhängigkeit der erzeugten Härtungsspannung von der Form festzustellen, was aus den oben erwähnten Gründen auf experimentellem Wege geschehen mußte, wurden

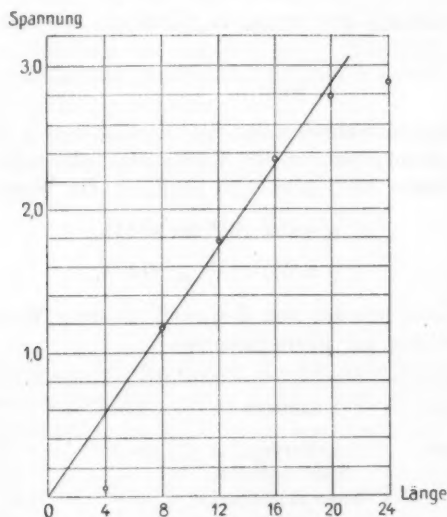


Fig. 21.

zwei Reihen von Versuchsstücken hergestellt, welche bei nahezu gleichen Temperaturen gespannt wurden. Die erste Versuchsreihe umfaßt die Versuchsstücke 13—19, für welche die in Betracht kommenden Werte in der folgenden Tabelle angegeben sind:

Glastyp (Schmelze)	Versuchsnummer	Größe	Spannung (Kompensatorverstellung)
O 2994 (O 5770)	13	5 × 5 × 5 mm	0,095
	14	4 × 4 × 4 „	0,050
	15	4 × 4 × 8 „	1,170
	16	4 × 4 × 12 „	1,778
	17	4 × 4 × 16 „	2,353
	18	4 × 4 × 20 „	2,798
	19	4 × 4 × 24 „	2,877

Die auftretenden Spannungen sind in vorstehender Fig. 21 aufgetragen, in Abhängigkeit von der Länge des Versuchsstückes. Wie aus der Figur ersichtlich, sind die mittleren vier Punkte nahezu auf einer Geraden gelegen, welche durch den Nullpunkt geht. Die Werte von den Versuchsstücken 14 und 19 fallen weit heraus.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich nach den Messungen an einer zweiten, umfangreicheren Versuchsreihe [O 3832 (6293)].

Für diese ergab sich:

Nr. des Versuchsstückes	Größe	Spannung (Kompensatorverstellung)	Mittel
265	4 × 4 × 24 mm	0,385	0,416
266	4 × 4 × 24 „	0,464	
267	4 × 4 × 24 „	0,398	
268	4 × 4 × 20 „	0,400	0,370
269	4 × 4 × 20 „	0,294	
270	4 × 4 × 20 „	0,415	
271	4 × 4 × 16 „	0,322	0,322
272	4 × 4 × 16 „	0,328	
273	4 × 4 × 16 „	0,315	
274	4 × 4 × 12 „	0,261	0,245
275	4 × 4 × 12 „	0,244	
276	4 × 4 × 12 „	0,230	
277	4 × 4 × 8 „	0,145	0,180
278	4 × 4 × 8 „	0,183	
279	4 × 4 × 8 „	0,212	

Nr. des Versuchsstückes	Größe	Spannung (Kompensator- ablesung)	Mittel
286	4 × 4 × 4 mm	0,087	0,088
287	4 × 4 × 4 „	0,088	
280	6 × 6 × 6 „	0,166	0,146
281	6 × 6 × 6 „	0,121	
282	6 × 6 × 6 „	0,150	
283	5 × 5 × 5 „	0,121	0,127
284	5 × 5 × 5 „	0,119	
285	5 × 5 × 5 „	0,142	

Aus den obigen Messungen geht hervor, daß geringe Schwankungen in der Vorbehandlung schon verhältnismäßig große Änderungen der Spannung zur Folge haben können, so daß die Abweichung für das Versuchsstück Nr. 14 eventuell

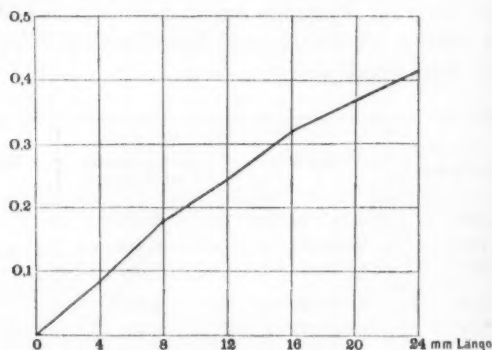


Fig. 22.

auf derartige Abweichungen zurückzuführen ist. Dagegen scheint die Abweichung des Versuchsstückes 19 von geradlinigem Verlauf den gleichen Gesetzen zu folgen, wie sie in Fig. 22 angedeutet sind. Es zeigt sich hier deutlich die Tendenz, daß bei größeren Stücken die erzeugten Spannungen kleiner sind, als es einem linearen Gesetze zufolge sein müßte. Bei der oben beschriebenen Meßanordnung (Ausblendung gleich

großer Teile bei allen Versuchsstücken) scheint bei Vergrößerung des Volumens nur die Vergrößerung der linearen Abmessung einen Einfluß (des durchlaufenen Glasweges) auf die Spannung zu haben. Es ergibt sich nämlich

bei Größe	6 × 6 × 6 mm	für die mittl. Spannung pro Längeneinheit	0,024,
" "	5 × 5 × 5	" " " "	" " " "
" "	4 × 4 × 4	" " " "	" " " "
			0,025,
			0,022,

also eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Werte. Um die Frage noch exakter beantworten zu können, muß noch umfangreicheres Material zur Untersuchung gelangen.

Zusammenfassung.

Wird die durch die Kühlung im optischen Glase erzeugte Spannung durch den Mittelwert des Gangunterschiedes gemessen, so ist ihre Abhängigkeit von der Härtungstemperatur τ gegeben durch

$$(\tau_0 - \tau)(S + S_0) = C.$$

Diese Gleichung ist nur innerhalb eines Bereiches gültig, in dem der Einfluß der inneren Reibung zu vernachlässigen ist. Oberhalb der Erweichungstemperatur τ_0 bleibt die erzeugte Spannung nahezu unabhängig von der Kühltemperatur (0 608, 0 198). Die maximal erreichbare Spannung ist nicht nur eine Funktion der Form, sondern hängt auch von der chemischen Zusammensetzung des Glases ab.

Die Abhängigkeit der Konstanten C , S_0 und τ_0 von der chemischen Zusammensetzung wurde für die Bleigläser ermittelt und für die Konstanten C und S_0 ein ausgeprägter Extremwert zwischen 40 und 60 Proz. Gehalt an PbO gefunden. Die Extrapolation der Kurven ergibt für ein Glas von etwa 76 Proz. PbO die Eigenschaft, daß dieses Glas für $\lambda = 546,1 \mu\mu$ bei jeder beliebigen Kühlweise keine Doppelbrechung zeigen dürfte. Der von Pockels ermittelte Gehalt an PbO für ein Glas, welches bei beliebiger mechanischer Deformation spannungsfrei bleibt, ergab 75,7 Proz. Unter Berücksichtigung der Spannungskonstante für S 386 folgt an Stelle von 76 Proz. etwa 74 Proz., also eine Abweichung im gleichen Sinne, wie sie von Pockels für mechanisch indifferentes Glas gefunden wurde.

Die Einlagerung von Schwefelcadmium scheint eine eigentümliche Art polarer Doppelbrechung hervorrufen zu können. Die Messungen und Spannungsbilder für das Jenaer Gelbgas *F* 5899 scheinen darauf hinzuweisen.

Auch bei Zimmertemperatur findet ein zeitlicher Ausgleich der Spannung statt; bei schwach gespannten Stücken tritt dagegen eine geringe Zunahme auf. Die Relaxationszeit ist infolgedessen nur der Größenordnung nach zu ermitteln.

Die Abhängigkeit der Härtungsspannung von der Form wurde innerhalb enger Grenzen zu bestimmen versucht. Es ist noch nicht gelungen, das Gesetz eindeutig zu bestimmen.

Jena und Friedenau, Mai 1913.

(Eingegangen 22. Mai 1913.)

4. 1

welch
Krist
trisch
Theo
Inter
die
letzte
Und
alle
wäre
stellt
diese
klein
nur
fehlt
reich
hier
lag,
der
ferer
fakt
Dies
der
bar,
von

p. 30

41. p

4. *Die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahl-
aufnahmen an regulären Kristallen;*
von M. Laue.

Von den Photogrammen von Friedrich und Knipping¹⁾, welche die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen an Kristallen darstellen, war bisher nur das vierzählig-symmetrische (Photogramm 5 oder 10 a. a. O.) quantitativ mit der Theorie verglichen worden, insofern nur bei ihm zu jedem Interferenzpunkt seine drei Ordnungszahlen und aus diesen die Wellenlänge berechnet waren.²⁾ Es fanden sich für die letztere Werte, die sich verhielten wie 8:12:14:19:22:30:38. Und es wurde damals die Vermutung geäußert, daß vielleicht alle Interferenzpunkte auf die eine Wellenlänge zurückzuführen wären, die den gemeinsamen Teiler aller dieser Werte darstellt, und für die $\lambda/a = 4,75 \cdot 10^{-3}$ ist. Freilich, machte man diese Annahme, so gab man den Vorteil auf, durchweg mit kleinen Ordnungszahlen zu tun zu haben; und während sonst nur zwei nach den Formeln mögliche Interferenzpunkte fehlten, wären solche Fälle nach der erwähnten Annahme zahlreicher geworden, als die vorhandenen Punkte. Aber wenn hierin auch zweifellos eine Schwierigkeit für diese Annahme lag, widerlegt war sie damit nicht; denn in dem Ausdruck 4) der in Anm. 1 genannten Arbeit, welcher die durch Interferenz entstehende Schwingung angibt, tritt der „Richtungsfaktor“ $\Psi(\alpha, \beta)$ auf, von dem so gut wie nichts bekannt ist. Diesen muß man zweifellos für das Nichtauftreten fehlender Interferenzpunkte verantwortlich machen; es wäre denkbar, daß er nur bei einem geringen Teil der möglichen Maxima von Null verschieden wäre.

1) W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Münchner Ber. p. 303. 1912; Ann. d. Phys. 41. p. 971. 1913.

2) M. Laue, Münchner Ber. p. 363. 1912; ergänzt in Ann. d. Phys. 41. p. 989. 1913.

Sehr einleuchtend ist mir der letztere Gedanke zwar nie erschienen. Bedenkt man nämlich, daß bei einem gegen die Wellenlänge kleinen Atom dieser Richtungsfaktor konstant sein müßte, und daß seine Veränderlichkeit einen Interferenzeffekt der einem Gitterelement angehörigen schwingungsfähigen Gebilde (Elektronen) darstellt¹⁾, so müßte man dann schon an einen recht verwickelten Aufbau des Gitterelementes denken. Aber freilich bei unserer völligen Unbekanntschaft mit diesem kann man in dem angeführten Grund keine zwingende Widerlegung sehen.

Da scheint es mir nun nicht unwichtig, daß sich aus der weiter unten gegebenen Durchrechnung des dreizählig-symmetrischen Photogrammes 7 von Friedrich und Knipping ein sehr schwerwiegender Grund gegen die Annahme einer einzigen Wellenlänge ableiten läßt. Es finden sich nämlich zwei Arten von Punkten; bei der einen sind die berechneten Wellenlängen ganze Vielfache desselben Wertes $4,75 \cdot 10^{-3} a$, der schon bei dem vierzählig-symmetrischen Photogramm auftrat, bei der anderen spielt der Wert $4,92 \cdot 10^{-3} a$ dieselbe Rolle. Es sind nun alle diese Punkte der Symmetrie der Figur entsprechend sechsfach vertreten (bzw. die auf den Symmetrielinien selbst oder im Winkelabstand 30° vor ihnen gelegenen Punkte dreifach). Nur ein Punkt tritt zwölfmal auf, wie es einer sechszähligen Symmetrie entspräche. Die unten zu entwickelnde Theorie gibt als Bedingung für zwölfaches Auftreten, daß die eine Ordnungszahl H_c durch 3 teilbar ist; in der Tat ist diese Bedingung nach Tab. 1 und 2 bei diesem Punkt und nur bei diesem erfüllt. Wollte man aber alle Punkte einer Art mit einer Wellenlänge erklären, so würden noch bei einer Reihe anderer Punkte, die nur sechsfach auftreten, die Ordnungszahlen H_c durch drei teilbar. — Ein zwingendes Argument liegt freilich nicht darin (das kann erst durch den Nachweis qualitativer Unterschiede zwischen den verschiedenen Interferenzpunkten, etwa durch Härtemessungen, geliefert werden), denn selbstverständlich besteht auch hier die Möglichkeit, mit der Funktion ψ das Fehlen von je sechs Punkten zu erklären.

1) Vgl. in der Arbeit von W. Friedrich usw. in den Münchner Ber. p. 305, Anm. 1; in den Ann. d. Phys. 41. p. 973, Anm. 1.

Dennoch halte ich die letztere Deutung für so künstlich, daß ich von dem Auftreten verschiedener Wellenlängen überzeugt bin. In den rationalen Verhältnissen zwischen ihnen liegt dann ein Spektralgesetz, das nicht nur für Zinkblende gilt. Denn wie schon früher¹⁾ erwähnt, liefern alle regulären Kristalle bei der Durchstrahlung in der vierzähligen Achsenrichtung dasselbe Interferenzbild, wenigstens in der Lage der Punkte, während sich in deren relativen Intensitäten von Kristall zu Kristall Unterschiede finden. Dasselbe gilt nach einem mir von Hrn. Friedrich freundlichst zur Verfügung gestellten, an Flußspat aufgenommenen Photogramm, sowie nach eigenen Aufnahmen des Verfassers (gemeinsam mit Hrn. Tank) an Diamant, auch bei Durchstrahlung längs der dreizähligen Achse. Die Durchrechnungen für Zinksulfid übertragen sich somit unmittelbar auf andere reguläre Kristalle, dasselbe gilt von dem hier behaupteten Spektralgesetz.

Die erwähnte Durchrechnung des Photogrammes beruht auf der Auffassung des regulären, holodrischen Raumgitters als einer Art von hexagonalem, hemiedrischem Raumgitter, mit bestimmtem Verhältnis der beiden Achsen. Es ist das ein rein mathematischer Kunstgriff zwecks Vereinfachung der Rechnung, der auf das Ergebnis keinen Einfluß hat; er nötigt uns aber, zunächst die Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen für ein hexagonales Raumgitter zu entwickeln.

I. Die Theorie der Interferenzerscheinungen an hexagonalen Kristallen.

Das Raumgitter vieler hexagonaler und trigonaler Kristalle läßt sich einteilen in Elementarparallelepipede, die gerade Prismen auf einem Rhombus mit den Winkeln 120° bzw. 60° als Basis sind. Statt der drei Vektoren a , die früher nach Größe und Richtung die Seiten des Elementarparallelepipeds darstellten, führen wir jetzt besser einen Vektor c in Richtung der einen ausgezeichneten Achse ein, sowie zwei zu ihm senkrechte, an Länge einander gleiche, um 120° gegeneinander geneigte Vektoren a_1 und a_2 . Da aber die Drehung um 120° eine Deckbewegung dieses Gitters ist, so muß noch ein den

1) M. Laue u. F. Tank, Ann. d. Phys. 41. p. 1007. 1913, Anm.; de Broglie, Compt. rend. 156. p. 1011. 1913.

beiden letzteren Vektoren gleichberechtigter Vektor a_3 von der gleichen Länge a da sein, der mit a_1 und mit a_2 120° einschließt. Es bestehen die Beziehungen:

$$(1) \quad a_1 + a_2 + a_3 = 0, \quad |a_1| = |a_2| = |a_3| = a.$$

Führt man neben a_1 und a_2 auch a_3 ein, so unterteilt man das Raumgitter in gleichseitig-dreieckige Prismen.¹⁾

Die drei Gleichungen, die für den Ort eines Maximums (wenigstens in Annäherung) gleichzeitig erfüllt sein müssen²⁾, lauten daher wie folgt:

$$(2) \quad \begin{cases} c_x (\alpha - \alpha_0) + c_y (\beta - \beta_0) + c_z (\gamma - \gamma_0) = -h_c \lambda, \\ a_{1x} (\alpha - \alpha_0) + a_{1y} (\beta - \beta_0) + a_{1z} (\gamma - \gamma_0) = h_1 \lambda, \\ a_{2x} (\alpha - \alpha_0) + a_{2y} (\beta - \beta_0) + a_{2z} (\gamma - \gamma_0) = h_2 \lambda. \end{cases}$$

Aus den letzteren geht aber nach (1) durch Addition hervor

$$(2a) \quad a_{3x} (\alpha - \alpha_0) + a_{3y} (\beta - \beta_0) + a_{3z} (\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda,$$

wobei zwischen den ganzen Zahlen h die Beziehung

$$(3) \quad h_1 + h_2 + h_3 = 0$$

besteht. Natürlich ist die vierte dieser Gleichungen als mathematische Folgerung aus den beiden vorhergehenden stets erfüllt, wenn es diese sind; sie lehrt nichts Neues. Dennoch empfiehlt es sich, wegen der Gleichwertigkeit der Vektoren a_1, a_2, a_3 , sie neben den anderen beizubehalten. Legen wir die z -Achse parallel zu c , die x -Achse parallel zu a_1 , so wird:

$$a_{1z} = a_{2z} = a_{3z} = 0, \quad c_x = c_y = 0.$$

$$(4) \quad a_{1x} = a, \quad a_{1y} = 0, \quad a_{2x} = a_{3x} = -\frac{1}{2}a, \quad a_{2y} = -a_{3y} = \frac{1}{2}\sqrt{3}a;$$

somit gehen die Gleichungen (2) und (2a) über in:

$$(5) \quad \begin{cases} \gamma - \gamma_0 = -h_c \frac{\lambda}{c}, \\ \alpha - \alpha_0 = h_1 \frac{\lambda}{a}, \\ -(\alpha - \alpha_0) + \sqrt{3}(\beta - \beta_0) = 2h_2 \frac{\lambda}{a}, \\ -(\alpha - \alpha_0) - \sqrt{3}(\beta - \beta_0) = 2h_3 \frac{\lambda}{a} \end{cases}$$

oder

$$(\beta - \beta_0) = \frac{2h_2 + h_1}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a} = -\frac{2h_3 + h_1}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a}.$$

1) Vgl. z. B. P. Groth, Physik. Krystallographie 4. Aufl. p. 279. Leipzig 1905.

2) W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Ann. d. Phys. 41. p. 971. 1913, Gleichungen (7).

Hat der einfallende Strahl die Richtung der Achse c :

$$\alpha_0 = \beta_0 = 0, \quad \gamma_0 = 1,$$

so vereinfachen sich diese zu

$$(6) \quad \begin{cases} 1 - \gamma = h_c \frac{\lambda}{c}, \\ \alpha = h_1 \frac{\lambda}{a}, \\ -\alpha + \sqrt{3}\beta = 2h_2 \frac{\lambda}{a}, \\ -\alpha - \sqrt{3}\beta = 2h_3 \frac{\lambda}{a} \end{cases}$$

oder

$$\beta = \frac{2h_2 + h_1}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a} = -\frac{2h_3 + h_1}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a}.$$

Es tritt dann zu jedem Interferenzpunkt α, β, γ mit den Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3, h_c auch sein ihm (auf der zum einfallenden Strahl senkrechten Platte) diametral gegenüber liegender „Gegenpunkt“ $\alpha' = -\alpha, \beta' = -\beta, \gamma' = \gamma$ mit den Ordnungszahlen

$$(7) \quad h_1' = -h_1, \quad h_2' = -h_2, \quad h_3' = -h_3, \quad h_c' = h_c,$$

sowie sein Spiegelpunkt an der zu a_1 parallelen Geraden durch den Mittelpunkt $\alpha'' = \alpha, \beta'' = -\beta, \gamma'' = \gamma$ mit den Ordnungszahlen

$$(8) \quad h_1'' = h_1, \quad h_2'' = h_3, \quad h_3'' = h_2, \quad h_c'' = h_c.$$

auf. Diese Gerade, sowie die ihr gleichberechtigten, zu a_2 und a_3 parallelen, die wir die drei „Achsen“ des Photogrammes nennen wollen, sind somit Symmetrielinien der Figur, und wegen der Gleichwertigkeit von Punkt und Gegenpunkt zeigt diese die volle sechszählige Symmetrie, bei der jeder Interferenzpunkt zwölfmal auftritt. Es kommen nämlich zu jedem Punkt wegen der Gleichwertigkeit der drei Achsen zwei andere, zu diesen drei treten ihre drei Spiegelpunkte und zu diesen sechs Punkten außerdem noch ihre sechs Gegenpunkte. Der Ausnahmefall eines nur sechsfachen Punktes findet sich nur, wenn der Punkt auf einer der Achsen oder im Winkelabstand von 30° davon entfernt liegt; im ersteren Fall fällt er nämlich mit seinem eigenen Spiegelpunkt, im letzteren mit dem Spiegelpunkt eines der sechs ihm gleichwertigen zusammen. Ein vom Verfasser gemeinsam mit Hrn. Tank am hexagonal

holoedrischen Beryll erhaltenes Photogramm zeigt in der Tat diesen Charakter. Zur Ermittlung der Ordnungszahlen h und des Verhältnisses $\lambda:a$ aus den Photogrammen bei Durchstrahlung parallel der Achse geht man aus von den Gleichungen:

$$(9) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{2h_1 h_c \frac{a}{c}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + h_c^2 \frac{a^2}{c^2}}, & \beta = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}}(h_2 - h_3) h_c \frac{a}{c}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + h_c^2 \frac{a^2}{c^2}}, \\ \gamma = \frac{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - h_c^2 \frac{a^2}{c^2}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + h_c^2 \frac{a^2}{c^2}}, & \frac{\lambda}{a} = \frac{2 h_c \frac{a}{c}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + h_c^2 \frac{a^2}{c^2}}, \end{cases}$$

welche, wie man sich durch Einsetzen überzeugt, den Beziehungen (6) und der Identität $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ genügen. Aus ihnen folgt für die Koordinaten x, y eines Interferenzpunktes auf einer im Abstand z vom Kristall aufgestellten Platte:

$$(10) \quad \begin{cases} x = \frac{\alpha}{\gamma} z = \frac{2h_1 h_c \frac{a}{c}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - h_c^2 \frac{a^2}{c^2}} z, \\ y = \frac{\beta}{\gamma} z = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}}(h_2 - h_3) h_c \frac{a}{c}}{\frac{2}{3}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - h_c^2 \frac{a^2}{c^2}} z. \end{cases}$$

Wie in (6) ist dabei x parallel zum Vektor a_1 , d. h. zu einer der Achsen des Photogramms angenommen.

Durch Messung von x und y bestimmt man nach (10) und (3) die Verhältnisse $h_2:h_1$ und $h_3:h_1$; sodann nach der aus (10) folgenden Beziehung

$$(11) \quad \frac{h_c}{h_1} = \frac{c}{a} \left[-\frac{x}{z} \pm \sqrt{\frac{x^2}{z^2} + \frac{2}{3} \left(1 + \frac{h_2^2 + h_3^2}{h_1^2} \right)} \right]$$

das Verhältnis $h_c:h_1$. Als Vorzeichen der Wurzel haben wir dasjenige von x zu wählen, weil wegen

$$x = \alpha r \quad (\text{wo } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$$

zu einem positiven x stets ein positives α , somit nach (9) ein positiver Wert von $h_1 h_c$, also auch von $h_c:h_1$ gehört, ein Wechsel im Vorzeichen von x muß aber aus dem gleichen Grunde einen Vorzeichenwechsel bei $h_c:h_1$ zur Folge haben.

Man wird im allgemeinen nicht lange im Zweifel sein, welche rationalen Werte man an Stelle der zunächst gefundenen irrationalen zu wählen hat. Das Einsetzen dieser Werte in die (von einem gemeinsamen Faktor in den h unabhängigen) Beziehungen (10) ergibt dann die Probe, ob man richtig gewählt hat. Wichtig ist hingegen der gemeinsame Faktor nach (9) für das Verhältnis $\lambda:a$; hier können nur Nebenumstände, z. B. der Vergleich der für verschiedene Punkte gefundenen Werte einen Anhalt geben.

II. Theorie der dreizählig-symmetrischen Aufnahme an regulären Kristallen.

Die Durchrechnung der dreizählig-symmetrischen Aufnahme an regulären Kristallen schließt sich leicht an die Durchrechnung der Photogramme an hexagonalen Kristallen an. Statt der drei Vektoren a , welche bei den regulären Kristallen früher benutzt wurden, und die die Würfelkanten darstellten, führt man zweckmäßig vier neue Vektoren

$$(12) \quad \begin{cases} c = a_1 + a_2 + a_3, \\ b_1 = -a_2 + a_3, \\ b_2 = -a_3 + a_1, \\ b_3 = -a_1 + a_2 \end{cases}$$

ein, von denen c nach Richtung und Größe durch die eine Würfeldiagonale, die anderen drei durch drei Würfelflächen-diagonalen dargestellt sind. Zwischen ihnen besteht die Intensität

$$(12a) \quad b_1 + b_2 + b_3 = 0.$$

Da wegen

$$(a_1 a_2) = (a_2 a_3) = (a_3 a_1) = 0 \quad \text{und} \quad a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = a^2$$

die Gleichungen

$$(13) \quad \begin{cases} (b_1 c) = (b_2 c) = (b_3 c) = 0, & b_1^2 = b_2^2 = b_3^2 = b^2 = 2a^2, \\ (b_1 b_2) = (b_2 b_3) = (b_3 b_1) = -a^2 = +b^2 \cos(120^\circ) \end{cases}$$

bestehen, so stehen die drei Vektoren b auf a senkrecht und bilden miteinander den Winkel 120° . Wir haben somit ganz die Verhältnisse vor uns, wie bei einem hexagonalen oder richtiger (vgl. weiter unten) trigonalen Kristall. Der Unterschied dagegen besteht dann, daß hier die Achsenlängen in

einem ganz bestimmten Verhältnis zueinander stehen; es ist nämlich

$$(13a) \quad c = a\sqrt{3}, \quad b = a\sqrt{2}.$$

Übertragen wir die Gleichungen (2), welche die Lage der Interferenzmaxima bestimmen, indem wir a , das dort die Gitterkonstante längs einer Nebenachse angibt, durch b ersetzen, so finden wir nach (13a)

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{C}{k} = c_x (\alpha - \alpha_0) + c_y (\beta - \beta_0) + c_z (\gamma - \gamma_0) = -H_c \lambda, \\ \frac{B_1}{k} = b_{1x} (\alpha - \alpha_0) + b_{1y} (\beta - \beta_0) + b_{1z} (\gamma - \gamma_0) = H_1 \lambda, \\ \frac{B_2}{k} = b_{2x} (\alpha - \alpha_0) + b_{2y} (\beta - \beta_0) + b_{2z} (\gamma - \gamma_0) = H_2 \lambda \end{cases}$$

oder auch vereinfacht nach (6)

$$(15) \quad \begin{cases} 1 - \gamma = \frac{H_c}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a}, \\ \alpha = \frac{H_1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda}{a}, \\ \left. \begin{aligned} -\alpha + \sqrt{3}\beta &= \sqrt{2} H_2 \frac{\lambda}{a} \\ -\alpha - \sqrt{3}\beta &= \sqrt{2} H_3 \frac{\lambda}{a} \end{aligned} \right\} \\ \text{oder} \quad \beta = \frac{2H_2 + H_1}{\sqrt{6}} \frac{\lambda}{a} = -\frac{2H_3 + H_1}{\sqrt{6}} \frac{\lambda}{a}. \end{cases}$$

Dabei ist dann die z -Achse parallel zur dreizähligen Achse, die x -Achse parallel zu b_1 gelegt und angenommen, daß wie im Photogramm 7 der Arbeit von Friedrich und Knipping, die einfallenden Strahlen die Richtung der dreizähligen Achse haben. Zwischen den ganzen Zahlen H_1, H_2, H_3 besteht in Analogie zu (3) die Beziehung

$$(15') \quad H_1 + H_2 + H_3 = 0.$$

Die Gleichungen (9) und (10) gehen dabei über in:

$$(15a) \quad \begin{cases} x = \frac{\sqrt{6} H_1 H_c}{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2 - H_c^2} z, & y = \frac{\sqrt{2} (H_2 - H_3) H_c}{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2 - H_c^2} z, \\ \frac{\lambda}{a} = \frac{\sqrt{6} H_c}{H_1^2 + H_2^2 + H_3^2 + H_c^2}. \end{cases} \quad (17)$$

Das Verfahren, um aus den gemessenen Koordinaten x und y die Ordnungszahlen H zu bestimmen, ist dasselbe, welches wir im Abschnitt I geschildert haben.

Dabei ist freilich das Folgende zu beachten: In dem früher benutzten, auf die Würfelkanten bezogenen Koordinatensystem ließ sich der Ort *jedes* dem (einfachen)¹⁾ kubischen Raumgitter angehörigen Atomes durch die Gleichungen

$$x = m a, \quad y = n a, \quad z = p a$$

mit beliebigen ganzen Zahlen m, n, p darstellen. Der Vektor \mathfrak{R} , welcher vom Atom $m = 0, n = 0, p = 0$ zum Atom m, n, p führt, ist infolgedessen

$$(15b) \quad \mathfrak{R} = m a_1 + n a_2 + p a_3.$$

Die Umkehrungen der Gleichungen (12) lauten aber:

$$(16) \quad a_1 = \frac{1}{3}(c + b_2 - b_3), \quad a_2 = \frac{1}{3}(c + b_3 - b_1), \quad a_3 = \frac{1}{3}(c + b_1 - b_2);$$

also ist wegen (12a):

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \frac{1}{3} \{ (m + n + p)c + (p - n)b_1 + (m - p)b_2 + (n - m)b_3 \} \\ &= \frac{1}{3} \{ (m + n + p)c + (p + m - 2n)b_1 + (2m - n - p)b_2 \}. \end{aligned}$$

Man erkennt hieran, daß, bezogen auf c, b_1, b_2 als Grundvektoren nicht alle Atome ganzzahlige Ordnungszahlen bekommen, sondern nur solche, für welche $m + n + p$ durch 3 teilbar ist. Sollen trotzdem für alle Gitterelemente Gleichungen von der Form der Gleichung (15b) gelten, also

$$\mathfrak{R} = q c + r b_1 + s b_2$$

mit *ganzzahligem* q, r, s sein, so müssen wir mit jedem Atom m, n, p , für welches $m + n + p$ durch 3 teilbar ist, noch andere zu einem Gitterelement zusammenfassen. Der genannten Bedingung genügen unter anderem alle Atome in der Ebene $m + n + p = 0$; es genügen ihr aber nicht die Atome in den benachbarten Ebenen $m + n + p = \pm 1$. Dem in der ersten Ebene gelegenen Atom $m = 0, n = 0, p = 0$ sind in den beiden letzteren benachbart die sechs folgenden:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} m & n & p \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{array} \right.$$

1) Vgl. Abschnitt III.

Bildet man aus diesen und dem Atom $m = 0, n = 0, p = 0$ ein Gitterelement und verfährt analog in der Umgebung aller Atome, welche in den Ebenen $m + n + p = 3H$ liegen, so berücksichtigt man zwar alle überhaupt vorhandenen Atome, aber die in Ebenen $m + n + p = 3H \pm 1$ gelegenen dreifach. Das Atom $m = 1, n = 0, p = 0$ z. B. wird dabei, wie erwähnt, mit dem Atom $m = 0, n = 0, p = 0$, aber auch mit den Atomen $m = +1, n = -1, p = 0$ und $m = +1, n = 0, p = -1$ zu einem Gitterelement zusammengefaßt. Um diese dreifache Berücksichtigung wieder gut zu machen, müssen wir in der Summe, welche an Stelle von (16)¹⁾ das Resultat der Interferenz angibt, die Beiträge aller Atome, für welche $m + n + p$ nicht durch drei teilbar ist, mit dem Faktor $\frac{1}{3}$ versehen. Wir finden so für diese Summe:

$$(18) \left\{ \psi(\alpha, \beta) \frac{e^{-ikR}}{R} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^6 e^{ik(r_i x^{(i)} (\alpha - \alpha_0) + r_y^{(i)} (\beta - \beta_0) + r_z^{(i)} (\gamma - \gamma_0))} \right. \right. \quad (21)$$

$$\left. \left. \sum_a \sum_r \sum_s e^{ik(qC + rB_1 + sB_2)} \right\} \right\}$$

wobei C, B_1, B_2 die in (14) angegebenen Werte haben. Ferner sind die $r^{(i)}$ die 6 Vektoren, die von der Mitte eines Gitterelementes, etwa dem Atom $m = 0, n = 0, p = 0$, nach den sechs anderen Teilen des Elementes, also in diesem Beispiel nach den 6 Atomen (17) hinführen; ihre Werte sind:

$$(19) \quad \begin{cases} r^{(1)} = a_1, & r^{(2)} = a_2, & r^{(3)} = a_3, \\ r^{(4)} = -a_1, & r^{(5)} = -a_2, & r^{(6)} = -a_3. \end{cases}$$

Die Summe (18) geht somit über in:

$$(20) \left\{ \psi(\alpha, \beta) \frac{e^{-ikR}}{R} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \cos k [a_{ix} (\alpha - \alpha_0) + a_{iy} (\beta - \beta_0) + a_{iz} (\gamma - \gamma_0)] \right\} \sum_a \sum_r \sum_s e^{ik(qC + rB_1 + sB_2)} \right\} \quad (22)$$

Man überzeugt sich leicht mit Hilfe der Werte, die nach (14) C, B_1, B_2 haben, sowie der Gleichungen (12), daß dieser Ausdruck gleich dem Ausdruck (4) der Arbeit von Friedrich, Knipping und dem Verfasser ist, der die resultierende Schwingung darstellte und lautete:

$$\psi(\alpha, \beta) \frac{e^{-ikR}}{R} \sum_m \sum_n \sum_p e^{i(mA + nB + pC)}, \quad (23)$$

1) Ann. d. Phys. 41. p. 999. 1913.

wobei

$$A = k [a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0)],$$

$$B = k [a_{2x}(\alpha - \alpha_0) + a_{2y}(\beta - \beta_0) + a_{2z}(\gamma - \gamma_0)],$$

$$C = k [a_{3x}(\alpha - \alpha_0) + a_{3y}(\beta - \beta_0) + a_{3z}(\gamma - \gamma_0)]$$

war.

Uns interessiert nun der Wert der geschwungenen Klammer in (20) an den Orten, an denen die dreifache Summe eins ihrer Maxima besitzt. Dies ist der Fall, wo die Gleichungen (14) erfüllt sind. Wir haben diese oben nach Analogie mit den Gleichungen (7) der Arbeit von Friedrich, Knipping und dem Verfasser hingeschrieben, die lauten

$$(21) \quad \begin{cases} a_{1x}(\alpha - \alpha_0) + a_{1y}(\beta - \beta_0) + a_{1z}(\gamma - \gamma_0) = h_1 \lambda, \\ a_{2x}(\alpha - \alpha_0) + a_{2y}(\beta - \beta_0) + a_{2z}(\gamma - \gamma_0) = h_2 \lambda, \\ a_{3x}(\alpha - \alpha_0) + a_{3y}(\beta - \beta_0) + a_{3z}(\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda, \end{cases}$$

wobei die h wie die H ganze Zahlen sind. Die Beziehungen zwischen (14) und (21) sind aber viel engere; sie lassen sich nämlich ohne weiteres auseinander ableiten. Addiert man die Gleichungen (21), so findet man nach (12) die erste der Beziehungen (14), subtrahiert man die zweite von der dritten, so findet man die auf b_1 bezügliche und ebenso aus der ersten und dritten und der zweiten und ersten die auf b_2 und b_3 bezüglichen der Gleichungen (14). Also stehen die h mit den H in denselben Beziehungen wie die Vektoren a_1, a_2, a_3 mit c, b_1, b_2, b_3 , d. h. nach (16)

$$(22) \quad \begin{cases} h_1 = \frac{1}{3}(H_c + H_2 - H_3), \\ h_2 = \frac{1}{3}(H_c + H_3 - H_1), \\ h_3 = \frac{1}{3}(H_c + H_1 - H_2). \end{cases}$$

Infolgedessen wird der Klammerausdruck in (20) an einem Ort, an dem die Gleichungen (14) gelten, gleich

$$(23) \quad \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left[\cos \frac{2\pi}{3} (H_c + H_2 - H_3) + \cos \frac{2\pi}{3} (H_c + H_3 - H_1) + \cos \frac{2\pi}{3} (H_c + H_1 - H_2) \right] \right\}.$$

Nun sind die beiden folgenden Fälle möglich:

1. $H_c + H_2 - H_3$ ist durch 3 teilbar. Dann gilt nach (15) dasselbe für

$$(24) \quad \begin{cases} H_c + H_3 - H_1 = H_c + 3H_3 + H_2 - H_3, \\ H_c + H_1 - H_2 = H_c - 3H_2 + H_2 - H_3 \end{cases}$$

und die drei Kosinus haben den Wert 1, die Klammer (23) somit den Wert 3.

2. $H_c + H_2 - H_3$ ist nicht durch 3 teilbar; dann gilt dasselbe für die beiden anderen Ausdrücke (24), die Kosinus haben alle den Wert $-\frac{1}{3}$ und die Klammer (23) verschwindet. Es treten daher nur solche Interferenzpunkte in Erscheinung, für die $H_c + H_2 - H_3$ durch 3 teilbar ist.

Wie unter I. gezeigt, wäre jedem Interferenzpunkt sein Spiegel- und Gegenpunkt gleichberechtigt, so daß jeder Punkt 12 fach aufträte, vorausgesetzt, daß im Ausdruck für die resultierende Schwingung nur die drei Summen \sum ständen. Hier wird dies nach (20) durch das Hinzutreten des Klammerausdrucks (23) anders. Denn für den Gegenpunkt des Interferenzpunktes H_c, H_1, H_2, H_3 , der nach (7) die Ordnungszahlen

$$(25) \quad H'_c = H_c, \quad H'_1 = -H_1, \quad H'_2 = -H_2, \quad H'_3 = -H_3$$

und den Spiegelpunkt, der die Ordnungszahlen

$$(26) \quad H''_c = H_c, \quad H''_1 = H_1, \quad H''_2 = H_2, \quad H''_3 = H_3$$

hätte, ist die genannte Summe nur dann durch 3 teilbar, wenn H_c selbst durch 3 geteilt werden kann. In anderen Fällen kann kein Gegen- und kein Spiegelpunkt da sein. Hingegen tritt stets der „Gegenspiegelpunkt“ (Gegenpunkt des Spiegelpunktes)

$$(27) \quad H'''_c = H_c, \quad H'''_1 = -H_1, \quad H'''_2 = -H_2, \quad H'''_3 = -H_3$$

auf, da

$$H'''_c + H'''_2 - H'''_3 = H_c + H_2 - H_3$$

ist. Es tritt somit jeder Punkt sechsfach in die Erscheinung; denn es treten wegen der Gleichwertigkeit der Achsen b_1, b_2, b_3 noch zwei zu ihm hinzu, und zu diesen drei Punkten kommen die drei Gegenspiegelpunkte. Der Ausnahmefall eines nur dreifachen Punktes findet sich im Winkelabstande von 30° von einer der Achsen, weil dann der Gegenspiegelpunkt mit einem der erstgenannten zusammenfällt. Der Ausnahmefall eines 12fachen Punktes hingegen tritt ein, wenn H_c durch 3 teilbar ist; nur auf einer der Achsen oder im Winkel von 30° gegen eine solche können derartige Punkte, wie unter I. gezeigt, sechsfach sein. Wir drücken dies aus in dem Satz: *Zeigt ein Interferenzpunkt sechszählige Symmetrie, so muß die Ordnungszahl H_c durch 3 teilbar sein.* Die Interferenzfigur als Ganzes wird aber nur dreizählige Symmetrie besitzen, wie es das Photogramm tatsächlich zeigt.

In den folgenden Tabellen sind nun die 12 wesentlich voneinander verschiedenen Punkte, die auf dem Original des Photogramms 7 zu sehen sind (in der Reproduktion sind einige davon verloren gegangen), angeführt. In den vier ersten Kolonnen stehen die Ordnungszahlen H , dann folgen die nach (15a) aus ihnen unter der Annahme $z = 3,43$ cm berechneten Werte von x und y , unter diesen jedesmal die aus dem Photogramm durch Messung entnommenen Werte.¹⁾ Da meist nicht y , sondern statt dessen $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ gemessen ist, enthält die siebente Kolonne die berechneten und darunter die gemessenen Werte von r . Die achte enthält den nach (15a) berechneten Wert von λ/a , die neunte die ganze Zahl, mit der man den gemeinsamen Teiler aller dieser Werte (in der ersten Tabelle $4,92 \cdot 10^{-3}$, in der zweiten $4,75 \cdot 10^{-3}$) zu multiplizieren hat, um die in der zehnten Kolonne angeführte Zahl zu erhalten. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten von x, y, r darf als eine vollständige bezeichnet werden. $H_c + H_2 - H_3$ ist bei allen Punkten durch 3 teilbar, desgleichen ist $H_1 + H_2 + H_3 = 0$.

1) Die Messungen sind natürlich an einer ganzen Reihe von Strecken, die nach der Symmetrie einander gleich sein sollten, vorgenommen; nur das Mittel dieser Ergebnisse ist in die Tabellen aufgenommen.

Tabelle I.

Gemeinsamer Faktor für $\frac{\lambda}{a}$ ist $4,92 \cdot 10^{-3}$.

	H_1	H_2	H_3	H_4	x	y	$r = \sqrt{x^2 + y^2}$	λ/a nach (15a)		
1.	-10	-2	12	5	-1,886 -1,885	-1,52	2,42 2,41	0,0447	9	0,0443
2.	8	4	-12	5	1,69 1,68	1,95	2,58 2,56	0,0492	10	0,0492
3.	4	-4	0	1	1,08 1,09	0,63 0,63		0,0745	15	0,0739
4.	-6	5	1	2	-1,74 -1,73	0,67	1,86 1,85	0,0735		
5.	-2	-3	5	2	-0,99 -0,995	-2,28	2,49 2,46	0,117	24	0,118
6.	-3	1	2	1	-1,94 -1,92	-0,37	1,975 1,975	0,163	33	0,165

Tabelle II.

Gemeinsamer Faktor für $\frac{\lambda}{a}$ ist $4,75 \cdot 10^{-3}$.

	H_1	H_2	H_3	H_4	x	y	$r = \sqrt{x^2 + y^2}$	λ/a nach (15a)		
1.	8	-6	-2	1	0,65 0,67	-0,19	0,68 0,71	0,0234	5	0,0237
2.	6	-2	-4	1	0,907 0,915	0,174	0,925 0,935	0,0431	9	0,0427
3.	10	-8	-2	3	1,58 1,585	-0,55	1,675 1,675	0,0417		
4.	5	-5	0	2	1,83 1,83	1,05 1,05		0,0907	19	0,0903
5.	-4	3	1	1	-1,345 -1,335	0,39	1,39 1,39	0,0945	20	0,0950
6.	2	< 0	-2	1	2,40 2,39	1,38 1,38		0,272	57	0,271

ad 1. Es sind von den sechs hiezugehörigen Punkten nur vier, und diese nur schwach zu sehen.

ad 2. Bei Zinksulfid der stärkste 6 fache Punkt der ganzen Figur.

ad 3. Der einzige 12 fache Punkt.

Man sieht an dieser Zusammenstellung, daß der einzige Punkt mit sechszähliger Symmetrie auch der einzige ist, für den H_c durch 3 teilbar ist, wie es die Theorie verlangt. Wollte man aber alle Punkte einer Tabelle auf eine einzige Wellenlänge zurückführen, so wären die Ordnungszahlen mit der in der neunten Kolonne angegebenen Zahl zu multiplizieren; dabei würde H_c für alle Punkte der Tab. I mit Ausnahme des zweiten, und für Punkt 2 und 6 in Tab. II durch 3 teilbar. Alle diese Punkte sind nur der dreizähligen Symmetrie entsprechend vertreten. Wir glauben daraus schließen zu dürfen, daß nicht alle Punkte einer Tabelle die Wellenlänge gemeinsam haben, sondern daß aus der Übereinstimmung zwischen den Kolonnen 8 und 10 das in der Einleitung erwähnte Spektralgesetz hervorgeht. Es ist dabei zu bedenken, daß in unserer Berechnung der Wellenlänge die Gleichungen (14) als Ausgangspunkt gedient haben, die nur in Ausnahmefällen alle genau erfüllt sind.¹⁾ Über die Genauigkeit, mit der dies Spektralgesetz gilt, wäre daher jede Aussage verfrüht.

Für die Punkte der Tab. II ist derselbe Wert gemeinsamer Teiler von λ/a , welcher bei der vierzählig symmetrischen Aufnahme an regulären Kristallen auftritt. Dennoch stimmen die Wellenlängen selbst nach unseren bisherigen Angaben in beiden Aufnahmen nicht überein, bis auf die Wellenlänge $\lambda = 0,0903a$; da jedoch immer noch Veränderungen um rationale Faktoren möglich bleiben, so lassen sich daraus keine weiteren Schlüsse ziehen.

Wir stellen im folgenden noch einmal alle bisher berechneten Wellenlängen zusammen, wobei wir²⁾ $a = 8,50 \cdot 10^{-8}$, und für die Verhältnisse λ/a die aus dem Spektralgesetz folgenden Werte (aus der zehnten Kolonne der obigen Tabellen) annehmen. Es sind dies

$2,02 \cdot 10^{-9}$; $3,24 \cdot 10^{-9}$; $3,64 \cdot 10^{-9}$; $4,85 \cdot 10^{-9}$; $5,66 \cdot 10^{-9}$;
 $7,88 \cdot 10^{-9}$; $8,09 \cdot 10^{-9}$; $8,90 \cdot 10^{-9}$; $1,21 \cdot 10^{-8}$; $1,53 \cdot 10^{-8}$;
 $2,30 \cdot 10^{-8}$ (alles Vielfache von $4,75 \cdot 10^{-8} \cdot a = 4,04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$);

1) Vgl. M. Laue, Ann. d. Phys. 41. p. 991. 1913.

2) M. Laue, Ann. d. Phys. 41. p. 1002. 1913.

ferner

$$3,76 \cdot 10^{-9}; \quad 4,18 \cdot 10^{-9}; \quad 6,28 \cdot 10^{-9}; \quad 1,00 \cdot 10^{-8}; \quad 1,38 \cdot 10^{-8}$$

(Vielfache von $4,92 \cdot 10^{-3} \cdot a = 4,18 \cdot 10^{-10}$ cm).

III. Erweiterungen der Theorie.

Bei der bisher betrachteten regulären holoedrischen Struktur war jede Ecke eines Elementarwürfels mit Atomen besetzt gedacht. Es können aber noch, ohne daß die holoedrische Symmetrie verloren geht, die Würfelmittelpunkte oder alle Flächenmittelpunkte mit Atomen besetzt sein.¹⁾ In dem ersten dieser drei Fälle tritt zu jedem Atom in einem Würfelpunkt noch eins hinzu, zu dem der Vektor

$$\mathbf{r}_c = \frac{\mathbf{c}}{2}$$

hinführt, im zweiten Falle noch drei Atome, zu denen die Vektoren

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{b}_1}{2}, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{b}_2}{2}, \quad \mathbf{r}_3 = \frac{\mathbf{b}_3}{2}$$

führen. Nach einer früheren Bemerkung²⁾ bekommt dann der Ausdruck (20) noch einen Faktor, der im ersten Fall

$$(28) \quad \left(1 + e^{i \frac{\sigma}{2}}\right),$$

im zweiten aber

$$(29) \quad \left(1 + e^{i \frac{B_1}{2}} + e^{i \frac{B_2}{2}} + e^{i \frac{B_3}{2}}\right)$$

lautet. Am Orte eines möglichen Interferenzmaximums wird nach (14) und (19) aus (28)

$$(30) \quad (1 + \cos(H_c \pi)),$$

aus (29)

$$(31) \quad (1 + \cos(H_1 \pi) + \cos(H_2 \pi) + \cos(H_3 \pi)),$$

1) P. Groth, *Physikalische Kristallographie* 4. Aufl. p. 280. Leipzig 1905.

2) M. Laue, *Ann. d. Phys.* 41. p. 985. 1913, Zusatz 1.

Der Faktor (30) verschwindet, wenn H_0 ungerade ist; da Punkt 3 in Tab. 2 auch bei Flußspat auftritt, so kann Flußspat jedenfalls nicht unter die erste der drei Möglichkeiten fallen. Der Faktor (31) ist Null, wenn nur eine der Zahlen H_1, H_2, H_3 gerade ist; weder in Tab. I noch in Tab. II kommt ein solcher Punkt vor.

Für Zinksulfid, das einer hemiedrischen Klasse des regulären Systems angehört, und dessen Struktur¹⁾ aus nicht weniger als 32 verschiedenen Raumgittern besteht, gilt die Theorie eigentlich nicht ohne weiteres; es zeigt hier sich aber so wenig wie bei der vierzählig symmetrischen Aufnahme ein Anzeichen für die Hemiedrie.

Zusatz bei der Korrektur.

Die schon erwähnte dreizählige Aufnahme an Diamant hat bei näherer Betrachtung ein von dem obigen ein wenig abweichendes Ergebnis gezeitigt. Es treten auf der in der Richtung des einfallenden Strahles *hinter* dem Kristall stehenden Platte zwar nur schon vom Zinksulfid bekannte Punkte auf; aber der Punkt 6 der Tab. II erscheint mit sechszähliger Symmetrie. Man müßte ihm also wohl die Ordnungszahlen

H_1	H_2	H_3	H_0	λ/a nach (15a)
6	0	-6	3	0,907

zuschreiben; seine Wellenlänge, die bisher alle anderen an Größe weit übertraf, würde dann gleich der des Punktes 4 in derselben Tabelle. Die Aussage aber, daß stets sechszählige Symmetrie eines Interferenzpunktes mit einer durch 3 teilbaren Ordnungszahl zusammentrifft und umgekehrt, erleidet damit freilich eine Ausnahme.

Immerhin besteht noch eine Möglichkeit, daß sich diese Aussage auch hier noch als richtig erweist. Der Diamant war nämlich, wie Hr. Professor Grubenmann mir sagte, kein einheitlicher Kristall, sondern ein Zwilling; zwei Individuen sind bei ihm verwachsen, die um eine gemeinsame dreizählige Achse um 60° gegeneinander gedreht sind. Auf der Platte, die *vor* dem Kristall stand, zeigte das Interferenzbild auch

1) A. E. H. Tutton, Nature 90. p. 306. 1912.

ferner

$$3,76 \cdot 10^{-9}; \quad 4,18 \cdot 10^{-9}; \quad 6,28 \cdot 10^{-9}; \quad 1,00 \cdot 10^{-8}; \quad 1,38 \cdot 10^{-8}$$

(Vielfache von $4,92 \cdot 10^{-3} \cdot a = 4,18 \cdot 10^{-10}$ cm).

III. Erweiterungen der Theorie.

Bei der bisher betrachteten regulären holoeidrischen Struktur war jede Ecke eines Elementarwürfels mit Atomen besetzt gedacht. Es können aber noch, ohne daß die holoeidrische Symmetrie verloren geht, die Würfelmittelpunkte oder alle Flächenmittelpunkte mit Atomen besetzt sein.¹⁾ In dem ersten dieser drei Fälle tritt zu jedem Atom in einem Würfelmittelpunkt noch eins hinzu, zu dem der Vektor

$$\mathbf{r}_c = \frac{\mathbf{c}}{2}$$

hinführt, im zweiten Falle noch drei Atome, zu denen die Vektoren

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{b}_1}{2}, \quad \mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{b}_2}{2}, \quad \mathbf{r}_3 = \frac{\mathbf{b}_3}{2}$$

führen. Nach einer früheren Bemerkung²⁾ bekommt dann der Ausdruck (20) noch einen Faktor, der im ersten Fall

$$(28) \quad \left(1 + e^{i \frac{c}{2}}\right),$$

im zweiten aber

$$(29) \quad \left(1 + e^{i \frac{B_1}{2}} + e^{i \frac{B_2}{2}} + e^{i \frac{B_3}{2}}\right)$$

lautet. Am Orte eines möglichen Interferenzmaximums wird nach (14) und (19) aus (28)

$$(30) \quad (1 + \cos(H_c \pi)),$$

aus (29)

$$(31) \quad (1 + \cos(H_1 \pi) + \cos(H_2 \pi) + \cos(H_3 \pi)),$$

1) P. Groth, *Physikalische Kristallographie* 4. Aufl. p. 280. Leipzig 1905.

2) M. Laue, *Ann. d. Phys.* 41. p. 985. 1913, Zusatz 1.

Der Faktor (30) verschwindet, wenn H_2 ungerade ist; da Punkt 3 in Tab. 2 auch bei Flußspat auftritt, so kann Flußspat jedenfalls nicht unter die erste der drei Möglichkeiten fallen. Der Faktor (31) ist Null, wenn nur eine der Zahlen H_1, H_2, H_3 gerade ist; weder in Tab. I noch in Tab. II kommt ein solcher Punkt vor.

Für Zinksulfid, das einer hemiedrischen Klasse des regulären Systems angehört, und dessen Struktur¹⁾ aus nicht weniger als 32 verschiedenen Raumgittern besteht, gilt die Theorie eigentlich nicht ohne weiteres; es zeigt hier sich aber so wenig wie bei der vierzählig symmetrischen Aufnahme ein Anzeichen für die Hemiedrie.

Zusatz bei der Korrektur.

Die schon erwähnte dreizählige Aufnahme an Diamant hat bei näherer Betrachtung ein von dem obigen ein wenig abweichendes Ergebnis gezeigt. Es treten auf der in der Richtung des einfallenden Strahles *hinter* dem Kristall stehenden Platte zwar nur schon vom Zinksulfid bekannte Punkte auf; aber der Punkt 6 der Tab. II erscheint mit sechszähliger Symmetrie. Man müßte ihm also wohl die Ordnungszahlen

H_1	H_2	H_3	H_4	λ/a nach (15 a)
6	0	-6	3	0,907

zuschreiben; seine Wellenlänge, die bisher alle anderen an Größe weit übertraf, würde dann gleich der des Punktes 4 in derselben Tabelle. Die Aussage aber, daß stets sechszählige Symmetrie eines Interferenzpunktes mit einer durch 3 teilbaren Ordnungszahl zusammentrifft und umgekehrt, erleidet damit freilich eine Ausnahme.

Immerhin besteht noch eine Möglichkeit, daß sich diese Aussage auch hier noch als richtig erweist. Der Diamant war nämlich, wie Hr. Professor Grubenmann mir sagte, kein einheitlicher Kristall, sondern ein Zwilling; zwei Individuen sind bei ihm verwachsen, die um eine gemeinsame dreizählige Achse um 60° gegeneinander gedreht sind. Auf der Platte, die *vor* dem Kristall stand, zeigte das Interferenzbild auch

1) A. E. H. Tutton, Nature 90. p. 306. 1912.

deutlich den Einfluß dieser Zwillingsbildung. Es wäre nicht undenkbar, daß auch die sechszählige Symmetrie bei dem besprochenen Punkt durch diese nur vorgetäuscht ist. Doch kann darüber nur die weitere Untersuchung Klarheit schaffen.

Wie dem auch sein mag, es bleiben noch so viele Bestätigungen für die genannte Aussage übrig, daß mir der Schluß auf das Vorkommen mehrerer Wellenlängen hinreichend sicher erscheint.

Zürich, Mai 1913.

(Eingegangen 21. Mai 1913.)

Strahl
ein „
von L
Unter
Umfan
bolom
ultrar
eine r
geglüh
durch
ström
diese
kannte
kontin
streck
zweite
Versu
diese
sicher
verfuh
säureh
Schich
Vergr

1)
p. 209.
2)
Ann. 5

5. *Über Emission und Absorption erhitzter
Kohlensäure;
von Hans Schmidt.*

(Habilitationsschrift.).

Die Frage, ob Gase infolge bloßer Temperaturerhöhung Strahlung auszusenden vermögen, ob es mit anderen Worten ein „reines Temperaturspektrum“ der Gase gibt, ist zuerst von F. Paschen¹⁾ auf Grund seiner überaus bedeutsamen Untersuchungen an Kohlensäure und Wasserdampf in vollem Umfange bejaht worden. Paschen beobachtete spektrobolometrisch die Emission und Absorption dieser Gase im ultraroten Spektralgebiet, indem er dieselben zunächst durch eine unterhalb des Spektrometerspaltes aufgestellte, elektrisch geglühte Platinspirale trieb, in einer weiteren Arbeit langsam durch ein mit Beobachtungsspalten versehenes Metallrohr strömen ließ, das er mit einem Bunsenbrenner erhitzte. Auf diese Weise erhielt er in Emission und Absorption die bekannten Bandenspektren, die für verschiedene Temperaturen kontinuierlich ineinander übergingen. Diese Temperaturen erstrecken sich in der ersten Arbeit bis etwa 1000° C., in der zweiten bis etwa 500° C. Paschen machte nun auch den Versuch, die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes auf diese Strahlung quantitativ zu erweisen und sie dadurch noch sicherer als reine Temperaturstrahlung zu kennzeichnen. Er verfuhr dabei folgendermaßen. Im Gebiete der starken Kohlensäurebänder bei $4,35 \mu^2$) konnte bereits eine 7 cm dicke CO₂-Schicht praktisch als unendlich dick gelten, da eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke keine Zunahme der Absorption

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893; 51. p. 1. 1894; 52. p. 209. 1894.

2) Die richtigen Wellenlängen sind von Paschen erst in Wied. Ann. 53. p. 334. 1894 angegeben worden.

mehr ergab. Die Strahlung einer solchen Schicht verglich Paschen bei verschiedenen Temperaturen mit der Strahlung eines berußten, elektrisch geglühten Platinstreifens von gleicher Temperatur, den er als absolut schwarzen Körper annahm. Die Kohlensäurekurve blieb nun zwar beträchtlich hinter der Rußkurve zurück, aber Paschen selbst will diese Versuche nur als orientierende aufgefaßt wissen und erklärt, daß bei der verhältnismäßig rohen Anordnung eine bessere Übereinstimmung kaum zu erwarten gewesen sei. Als Fehlerquellen gibt er an 1. ungenügende Schichtdicke, 2. Einfluß der Kohlensäure der Zimmerluft und kühler CO_2 -Schichten, 3. Unreinheit des Spektrums. Darauf komme ich weiter unten zurück.

Da Paschen im Spektrum der Kohlenwasserstoffflammen ganz die gleichen Emissionsbanden wiederfand, schloß er, daß auch die Strahlung dieser Flammen lediglich in der hohen Temperatur der darin gebildeten Gase CO_2 und H_2O ihre Ursache habe.

Während E. Pringsheim zur Frage der ultraroten Bandenspektren zunächst¹⁾ nicht entschieden Stellung nimmt, spricht er später²⁾ die Ansicht aus, daß die reine Temperaturstrahlung, bei der die Bedingungen des Kirchhoffschen Gesetzes vollständig erfüllt sind, sehr wahrscheinlich stattfinden für kontinuierliche Spektren und die Bandenspektren der Gase und Dämpfe, welche solche Spektren bei *erhöhter Temperatur* ausstrahlen: H_2O , CO_2 u. a., daß aber in dem Falle, wo die genannten Spektren in Flammen entstanden, die Emission zum Teil infolge chemischer Umsetzungen stattfindet, wodurch man sich vom Kirchhoffschen Gesetze entferne.

Nun sind an der Bunsenflamme Untersuchungen von E. Bauer³⁾, von mir⁴⁾ und von E. Buchwald⁵⁾ ausgeführt worden, welche sämtlich die quantitative Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für die Strahlung dieser Flamme in ganz verschiedenen Bezirken des Ultrarot dargetan haben. Diese Ergebnisse kommen jedoch für die gegenwärtige Frage,

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 428. 1892; 49. p. 347. 1893.

2) E. Pringsheim, Rapp. prés. au Congr. int. à Paris 2. p. 100. 1900.

3) E. Bauer, Compt. rend. 147. p. 1397. 1908.

4) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29. p. 971. 1909.

5) E. Buchwald, Ann. d. Phys. 33. p. 928. 1910.

ob ein Gas infolge bloßer Temperaturerhöhung zur Emission eines diskontinuierlichen Spektrums imstande sei, zunächst nicht in Betracht.

Nach H. Kayser¹⁾ Ansicht sind die Paschenschen Versuche schon beweisend für eine reine diskontinuierliche Temperaturstrahlung der Gase. Gleichwohl empfiehlt er eine Wiederholung dieser Versuche mit den uns jetzt zu Gebote stehenden Hilfsmitteln zur Verwirklichung der schwarzen Strahlung und unter möglichster Vermeidung der schon von Paschen selbst hervorgehobenen Fehlerquellen. Namentlich hält er die Beobachtung in geschlossenen Gefäßen und den Ausschluß der Zimmerluftkohlensäure für notwendig.

Ein ganz anderer Einwand gegen Paschens Versuche ist in neuerer Zeit von C. Fredenhagen²⁾ erhoben worden.

Dieser geht in der Annahme einer Chemilumineszenz so weit, daß er überhaupt keine diskontinuierlichen Temperaturspektren zuläßt, sondern überall da, wo ein Linien- oder auch Bandenspektrum emittiert wird, die Ursache in chemischen Vorgängen oder jedenfalls in irgendwelchen Zuständen gestörten inneren Gleichgewichtes sucht.³⁾ Daher müssen nach seiner Ansicht auch Gase, wenn sie unter Ausschluß solcher Vorgänge erhitzt werden, ein kontinuierliches Spektrum aussenden, und am Joddampf glaubt er dies⁴⁾ im Gegensatz zu R. W. Wood⁵⁾ bestätigt zu finden. Da nun in vielen Fällen, wo ausgesprochen diskontinuierliche Gasspektren beobachtet worden sind, andere chemische Prozesse offensichtlich ausgeschlossen waren, so erklärt Fredenhagen Dissoziationsänderungen, wie sie durch Temperaturinhomogenitäten bedingt werden, für fähig, Anlaß zur selektiven Emission zu geben, und führt dementsprechend prinzipiell alle beobachteten Spektren, welche für eine selektive Temperaturemission der Gase sprechen, also auch die Paschenschen, auf solche Temperaturinhomogenitäten der erhitzten Gasmasse zurück. Speziell in bezug auf das sichtbare Spektrum des Joddampfes, aber in ver-

1) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie 2. p. 57 ff.

2) C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. 20. p. 133. 1906.

3) C. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. 8. p. 89, 404, 407, 679. 1907.

4) C. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. 8. p. 89. 1907.

5) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 12. p. 329. 1906.

allgemeinerndem Sinne spricht Fredenhagen die Ansicht aus, daß „das Auftreten der Absorptions- bzw. Emissionsbanden beim Joddampf fest verknüpft ist mit einem Zerfall von Jodmolekülen bzw. mit einer Wiedervereinigung freier Jodatome“. Hiergegen erhebt M. Reinganum¹⁾ den berechtigten Einwand, daß diese Polymerisationen doch auch bei homogener Temperatur vorhanden seien. Es ist in der Tat schwer einzusehen, warum bei dieser Vorstellung erst ein Gefälle des Dissoziationsgrades die selektive Emission und Absorption möglich machen soll.

Dennoch schien es mir zur Klärung der schwebenden Frage beitragen zu können, wenn einerseits der Nachweis erbracht würde, daß man zu den Paschenschen selektiven Emissions- und Absorptionsspektren auch mit einer abgeschlossenen, möglichst homogen temperierten Gasmasse gelangt, und wenn andererseits eine quantitative Anwendung der Strahlungsgesetze auf eine solche Gasmasse versucht würde. Für den letzteren Fall muß ja der Ausschluß so großer Temperaturdifferenzen, wie sie bei Paschen sicherlich vorgelegen haben, und eine Vermeidung des freien Ausströmens des Gases in den Beobachtungsraum besonders erwünscht erscheinen.

Außerdem ist noch ein weiterer Punkt zu berücksichtigen, welcher eine quantitative Prüfung der Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes wenigstens bei Kohlensäure in der Weise, wie sie Paschen vornahm, nicht mit völliger Genauigkeit zuläßt.²⁾ Es hat sich nämlich stets, auch bei Paschens eigenen Versuchen, gezeigt, daß man im Gebiete einer Kohlensäurebande auch bei Benutzung noch so dicker Schichten niemals eine Absorption von 100 Proz. erhält, wenn man als Strahlungsquelle einen kontinuierlich emittierenden Körper verwendet. Dies im Verein mit dem Umstande, daß man bei Verwendung emittierender CO_2 (Bunsenflamme) als Strahlungsquelle höhere Absorptionswerte findet³⁾, hat zur Stärkung der Anschauung gedient, daß die CO_2 -Banden nicht kontinuierlicher Natur sind, sondern wahrscheinlich aus vielen feinen Linien bestehen,

1) M. Reinganum, Physik. Zeitschr. 8. p. 182. 1907.

2) Vgl. E. Buchwald, l. c. p. 948.

3) Vgl. H. Schmidt, l. c.; E. Buchwald, l. c.

durch deren Zwischenräume eben stets noch Strahlung von der kontinuierlich emittierenden Quelle hindurchgeht.

Neuerdings hat E. v. Bahr¹⁾ eine andere Ansicht ausgesprochen. Sie hält die CO_2 -Banden für kontinuierlich und erklärt den soeben erwähnten Befund aus einer unzureichenden Dispersion bei der Messung, infolge deren die bestrahlte Fläche des Bolometers usw. auch von Strahlen der kontinuierlichen Quelle getroffen werde, welche der Bande spektral benachbart wären und keine oder doch schwächere Absorption erlitten, während im Falle, daß eine entsprechende Emissionsbande selbst als Strahlungsquelle (Bunsenflamme) diene, solche benachbarte Strahlen natürlich wegfielen.

Als Stütze dieser Ansicht führt E. v. Bahr den Umstand an, daß G. Hertz²⁾ im Maximum der CO_2 -Bande bei $4,3 \mu$ mit sehr engem Spalte eine Absorption von 97 Proz. gefunden hat. Hier scheint also innerhalb eines sehr kleinen Spektralbereiches die Bande tatsächlich annähernd kontinuierlich zu sein. Daß sie es aber ihrer ganzen Ausdehnung nach ist, kann meines Erachtens aus diesem Befunde noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden. Denn bei gesteigerter Verengung des auf das Bolometeter entfallenden Spektralbezirktes muß man auf jeden Fall einen größeren Wert für die maximale Absorption finden, mag die Bande kontinuierlich sein oder nicht. Für unsere augenblickliche Betrachtung aber ist der Grund der Erscheinung ganz gleichgültig, es genügt die Tatsache, daß bei einer praktisch unendlich dicken Kohlen säureschicht die gemessene Absorption in einer Bande nicht 100 Proz. beträgt. Dann kann unter keinen Umständen die gemessene *Emission* dieser Schicht der des gleich temperierten schwarzen Körpers gleichkommen. Wir dürfen also nicht die Emission einer solchen Schicht unmittelbar mit der Emission des schwarzen Körpers vergleichen, denn die „schwarze Kohlen säurestrahlung“, wie Buchwald³⁾ die Strahlung einer praktisch unendlich dicken CO_2 -Schicht genannt hat, ist eben nicht identisch mit der „schwarzen Strahlung“. Um zu einer quan-

1) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. 38. p. 206. 1912.

2) G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 617. 1911.

3) E. Buchwald, l. c.

titativen Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes zu gelangen, müssen wir das *Emissionsverhältnis* der Gasschicht einführen, mit anderen Worten, auch die Absorption berücksichtigen. In der im folgenden zu beschreibenden Untersuchung an Kohlensäure ist daher ein ganz ähnlicher Weg eingeschlagen worden, wie seinerzeit zur Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme.¹⁾

Methode.

Es wird bei einer Reihe von gemessenen Temperaturen und Wellenlängen das Absorptionsvermögen A der zu untersuchenden Gasschicht bestimmt und zugleich jedesmal die Emission E eines bestimmten, durch den Öffnungswinkel der Apparatur gegebenen Ausschnittes aus dieser Schicht in beliebigen Einheiten gemessen. Ist das Kirchhoffsche Gesetz auf die Strahlung des Gases quantitativ anwendbar, so muß E/A die bei der betreffenden Wellenlänge stattfindende Emission eines den Öffnungswinkel ebenfalls ausfüllenden schwarzen Körpers von der Temperatur des Gases darstellen. Ob dies der Fall ist, läßt sich dann auf Grund von mit der gleichen Apparatur ausgeführten Emissionsmessungen am schwarzen Körper entscheiden.

Apparate und Aufstellung.

1. Spektrothermometrische Meßeinrichtung.

Die Anordnung der Apparate, soweit sie zur Strahlungsmessung gehören, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Die spektrale Zerlegung der zu untersuchenden Strahlung geschah durch das 60° -Prisma P aus Flußspat in dem Spiegelspektrometer $S_1 C_1 P C_2 S_2$, dessen versilberte Hohlspiegel C_1 und C_2 eine Brennweite von 30 cm hatten. Die bekannte Wadsworthsche Anordnung ermöglichte es, die verschiedenen Wellenlängen durch Drehen des Prismenstückes bei feststehenden Armen einzustellen, ohne die Minimalstellung zu verlassen. Die Teilung erlaubte eine Ablesung bis auf 1 Minute. Zur Berechnung der Wellenlängen dienten die von Paschen²⁾ angegebenen Brechungsindizes.

1) H. Schmidt, l. c. p. 1000.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 302. 1901.

Ein Diaphragma D sorgte für passende Begrenzung des vom Spektrometer aufgenommenen Strahlenbündels. Die aus dem Spalt S_2 austretende Strahlung wurde durch eine mikrometrisch verstellbare Sylvinlinse L auf das Radiomikrometer $R^1)$ konzentriert. Dieses war nach dem Vorgange von Rubens und Hollnagel²⁾ mit einer luftdicht schließenden Metallglocke umgeben, welche der Strahlung durch ein kleines Steinsalzfenster Eintritt gewährte. Wie die genannten Autoren gezeigt haben, wirken ohne diesen Luftabschluß plötzliche, wenn

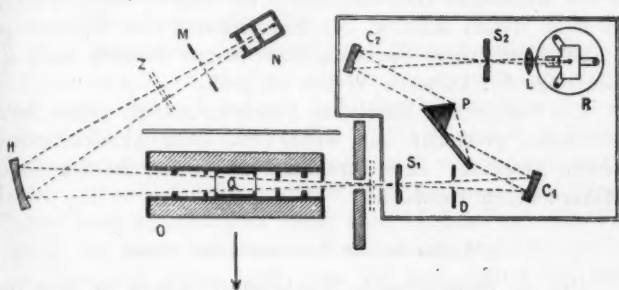


Fig. 1.

auch ganz kleine Luftdruckschwankungen, wie sie z. B. bei starkem Winde auftreten, oft außerordentlich störend auf das Instrument ein, offenbar durch Temperaturänderungen infolge von adiabatischer Kompression bzw. Dilatation der in dem Gehäuse befindlichen Luft. Bei Anbringung einer solchen luftdichten Hülle erhält man eine sehr gute Ruhelage des Instrumentes. Die Ausschläge, deren strenge Proportionalität mit der auffallenden Strahlungsenergie durch besondere Beobachtungen festgestellt worden war, wurden in der üblichen Weise ballistisch gemessen bei einer Schwingungsdauer von 14 Sekunden.

Spektrometer und Radiomikrometer waren zusammen in ein Pappgehäuse eingebaut, in welchem Gefäße mit Chlorkalcium und Kalilauge zur größtmöglichen Entfernung von Wasserdampf und Kohlensäure aufgestellt waren. Vor der

1) Vgl. H. Schmidt, l. c.

2) H. Rubens u. H. Hollnagel, Phil. Mag. (6) 19. p. 764. 1910.

Kollimatorspalte S_1 befand sich ein dreifacher Zugschirm, sowie eine mit einer passenden Öffnung versehene wasserdurchspülte Kasette zur Verhütung einer Erwärmung der Spektrometerteile.

Für die Absorptionsmessungen diente als Strahlungsquelle eine Nernstprojektionslampe N , deren gerader Stift vermittelt des Hohlspiegels H auf dem 1 mm breiten, 3 mm hohen Kollimatorspalte abgebildet wurde. Die Strahlung der Lampe konnte durch den Doppelschirm Z unterbrochen und durch Zwischenschaltung von Tüll- bzw. Mullnetzen bei M in dem für die Messungen erforderlichen Grade abgeschwächt werden. Bei dem steilen Anstieg der Energiekurve der Nernstlampe in dem untersuchten Spektralgebiete waren nämlich sonst die Ausschläge bei kürzeren Wellen zu groß.

Die Lampe war durch ein Diaphragmenrohr gegen Luftströmungen geschützt und wurde von einer Akkumulatorenbatterie gespeist. Ihre Strahlung war dabei in der Regel außerordentlich konstant.

2. Apparate zur Aufnahme des Gases.

Die zu untersuchende Kohlensäure wurde in dem Gefäße Q (Fig. 1) in den Strahlengang gebracht, welches in Fig. 2

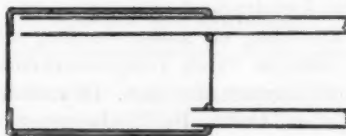


Fig. 2.

besonders dargestellt ist. Erfordernis für dies Gefäß ist, daß es in der Strahlenrichtung diatherman ist und den hohen Temperaturen standhält. Das größte Hindernis für die vorliegende Untersuchung liegt in dem Umstande, daß mir ein Material, welches die eben genannten Bedingungen vollständig erfüllt, bis heute nicht bekannt ist. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen entschloß ich mich, das Gefäß ganz aus Quarz zu nehmen, obwohl es recht störend sein mußte, daß Quarz gerade im Gebiete der großen CO_2 -Bande bei $4,3 \mu$ stark zu absorbieren beginnt. Glimmer, der den Vorzug größer und gleichmäßiger

Diathermansie in dem betrachteten Spektralbereiche besitzt, hält zwar Temperaturen von einigen Hundert Grad gut aus, bei weiterer Temperatursteigerung jedoch und namentlich bei längerer Erhitzung wird er blätterig und spröde und verändert seine Durchlässigkeit in störender Weise. Auch ist eine absolut gasdichte Anbringung von Glimmerplatten an den Stirnflächen des Gefäßes (ich versuchte dazu ein Messinggefäß zu verwenden) für hohe Temperaturen jedenfalls außerordentlich schwierig, und eine Vorlagerung ausgeströmter und dann abgekühlter Kohlensäure vor das Gefäß würde die Messungen sehr schädlich beeinflusst haben.

Das verwendete Quarzgefäß, von der Quarzgutgesellschaft in Frankfurt a. M. angefertigt, bestand aus einem 9,5 cm langen, 6 cm weiten Hohlzylinder aus undurchsichtigem Quarz, dessen beide Enden durch aufgeschweißte 0,7 bis 0,8 mm dicke Platten von geschmolzenem, klarem Bergkristall verschlossen waren. Leider ließ es sich nicht erreichen, daß die zuvor geschliffenen Platten beim Aufschweißen völlig eben blieben, was eine Verzerrung der hindurchtretenden Strahlen bei den Absorptionsmessungen zur Folge hatte, von der noch später die Rede sein wird. Am Rande der dem Spektrometer zugekehrten Stirnfläche des Gefäßes waren drei Quarzröhren eingeschmolzen. Zwei davon dienten der Zu- bzw. Abführung des Gases. Da das Gefäß nicht evakuiert werden konnte, mußte die Luft durch die einströmende Kohlensäure verdrängt werden. Damit dies möglichst vollständig und gleichmäßig geschah, reichte das eine Rohr nur eben in das Gefäß hinein, das andere dagegen fast bis ans Hinterende, und war das eine oben, das andere unten angebracht. Das dritte Rohr diente zur Aufnahme eines bis in die Mitte des Gefäßes ragenden Le Chatelierschen Thermoelementes, mit welchem die Temperatur des Gases bestimmt wurde.

Das Gefäß befand sich in der Mitte eines 40 cm langen elektrischen Ofens *O* (Fig. 1), welcher auf Schienen rechtwinklig zum Strahlengange beweglich war, so daß die Achse des Gefäßes rasch und leicht in den Strahlengang und wieder herausgebracht werden konnte. Die Enden der vorerwähnten Zuführungsrohre ragten aus dem Ofen heraus und waren dort rechtwinklig umgebogen. Das Ofenrohr mußte beiderseits offen

bleiben, doch war zur Erreichung einer möglichst konstanten Temperatur des mittleren Ofenteiles eine Reihe von Asbestdiaphragmen im Rohre angebracht.

Das Kohlendioxyd wurde einer Bombe entnommen und vor dem Eintritt in das Quarzgefäß durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das aus dem Abführungsrohre ausströmende Gas passierte eine weitere, als Abschluß dienende Waschflasche mit Schwefelsäure und wurde dann durch eine Rohrleitung aus dem Zimmer geführt. Überhaupt wurde jede Bereicherung der Zimmerluft an Kohlensäure nach Möglichkeit vermieden und sogar die Atemluft des Beobachters, die, wie sich zeigte, in der Nähe des Apparates störende Absorptionerscheinungen hervorrief, durch einen ständig im Munde getragenen Schlauch aus dem Raume geleitet.

3. Schwarzer Körper.

Zur Erzeugung der schwarzen Strahlung, mit der die Emission der Kohlensäure zu vergleichen war, diente eine der

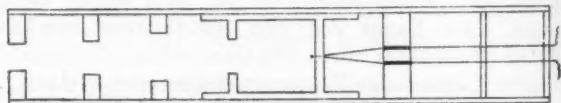


Fig. 3.

früher beschriebenen¹⁾ ähnliche, jedoch noch etwas verbesserte Vorrichtung, die in Fig. 3 dargestellt ist. Der schwarze Körper wurde wiederum aus einzelnen Teilen zusammengesetzt und zwar in dem Schamotterrohr desselben elektrischen Ofens, der zur Aufnahme des Quarzgefäßes gedient hatte. Alle Teile waren diesmal aus Ton hergestellt und mit Kobaltoxyd geschwärzt. Strahlende Wand und nächstes Diaphragma waren durch einen 12 cm langen Zylinder zu einem Ganzen verbunden. Die große Annäherung dieser Vorrichtung an den absolut schwarzen Körper zeigte sich schon daran, daß bei Rotglut das durch die Rückwand eingeführte Thermoelement auf dieser völlig unsichtbar war.

1) H. Schmidt, l. c.

4. Vergleichsstrahlungsquelle.

Der Vergleich der Emission des Gases mit derjenigen des schwarzen Körpers konnte nicht durch alternierende Messungen ausgeführt werden, da einmal, wie erwähnt, für beide derselbe elektrische Ofen benutzt werden mußte und andererseits im Falle der Kohlensäure eine möglichst rasche Durchmessung des Spektrums erwünscht war. Es mußte deshalb eine Hilfsstrahlungsquelle verwendet werden, welche erst rasch abwechselnd mit dem Gase, später abwechselnd mit dem schwarzen Körper gemessen werden konnte und so einen mittelbaren Vergleich jener beiden zuließ, wenn sich auch inzwischen die Empfindlichkeit der Apparatur und der Gehalt der Zimmerluft an CO_2 und H_2O etwas geändert haben sollte. Zu diesem Zwecke wurde ein elektrisch geglühtes Platinblech von $\frac{1}{100}$ mm Dicke benutzt, das, gegen Luftströmungen sorgfältig eingebaut, bei gleichbleibender Energiezufuhr eine sehr konstante Strahlungsquelle darstellte. Der das Blech enthaltende, vorn mit einem Diaphragmenrohr versehene Kasten konnte auf einen vor dem Spektrometer angebrachten kantigen Zapfen gesetzt werden, so daß er stets genau die gleiche Lage einnahm, bei welcher der Querschnitt des vom Spektrometer gefaßten Kegels ganz durch den mittleren Teil des Bleches ausgefüllt wurde. Der etwa 30 Amp. betragende Heizstrom wurde von einer Akkumulatorenbatterie von acht Zellen unter Vorschaltung eines passenden Widerstandes geliefert und seine Stärke an einem Amperemeter abgelesen. Gleichzeitig wurde die an den Enden des Bleches herrschende Spannung mittels eines Präzisionsvoltmeters bestimmt. Da nicht immer genau die gleiche Energie zugeführt werden konnte, so wurde für verschiedene Wellenlängen im voraus die Abhängigkeit der vom Bleche ausgesandten Strahlung von der zugeführten Energie festgestellt, und nunmehr konnte eine etwaige Empfindlichkeitsänderung bei den Messungen erkannt und in Rechnung gezogen werden.

Messung der Absorption und Emission von Kohlensäure.

1. Gang einer Messungsreihe.

Bei der Beobachtung im geschlossenen Gefäße konnte die Absorption und Emission der Kohlensäure nicht direkt für

sich allein bestimmt werden, da die beiden Quarzplatten die Messungen beeinflussen. Es war daher jedesmal die Durchlässigkeit und Emission des Gefäßes erst ohne, dann mit Kohlensäure zu messen. Im ersten Falle wurde das Gefäß, da es nicht evakuiert werden konnte, mit möglichst CO_2 -freier und trockner Luft unter Atmosphärendruck gefüllt.

Auf welche Weise man aus diesen zweifachen Messungen die Absorption und Emission der Kohlensäure selbst erhält, wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

Bei den einzelnen Temperaturen wurde die Durchlässigkeit und Emission in dem betrachteten Spektralgebiete durch eine und dieselbe Messungsreihe bestimmt, deren Gang im wesentlichen der folgende war.

Es wurde zunächst während mehrerer Stunden in langsamem Strome Luft durch das Gefäß gesaugt, die durch ein langes, horizontales Waschrohr mit starker Kalilauge, dann durch konzentrierte Schwefelsäure und schließlich über Phosphorpentoxyd gestrichen war. Inzwischen wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und mehrere Stunden vor Beginn der Messung der Luftstrom unterbrochen, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur im Innern des Gefäßes zu erzielen. Vor jeder Messung wurde die Empfindlichkeit der Apparatur und die Richtigkeit der Wellenlängenangabe mit Hilfe des scharfen Emissionsmaximums der Bunsenflamme bei $4,40 \mu$ geprüft und nötigenfalls durch Neueinstellung der Sylvlinse vor dem Radiomikrometer reguliert. Ganz kleine, allmählich eintretende Verschiebungen der einzelnen Teile gegeneinander machten dies nötig. Eine Einstellung auf ganz genau die gleichen Wellenlängenangaben hätte große und unnötige Schwierigkeiten bereitet. So wurde gegebenen Falles nach annähernder Regulierung diese Angabe einfach mit der Bunsenflamme festgestellt und dann mit den neuen Wellenlängen gearbeitet. Diese wichen, wie aus den Tabellen ersichtlich, mitunter um ein bis einige Hundertstel μ voneinander ab. Da aber stets die Kurven durch das ganze betrachtete Spektralgebiet hindurch genau aufgenommen wurden, so ist dies ohne Bedeutung.

Unmittelbar vor der eigentlichen Messung wurde die oben beschriebene Vergleichsstrahlungsquelle vor das Spektrometer

gebracht, und nachdem dieselbe 20 Min. lang unter Strom gestanden hatte, ihre Emission bei den Wellenlängen $2,2\mu$, $2,7\mu$ und $4,3\mu$ gemessen. Bei der ersten dieser Wellenlängen findet keinerlei Absorption in der Zimmerluft statt und die betreffende Messung diente zur genauen Bestimmung der Empfindlichkeit. Die beiden anderen Messungen im Gebiete der Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 gaben ein Mittel, die in den einzelnen Fällen etwa verschiedene Absorption seitens dieser Gase in der Zimmerluft bei den Messungen in Rechnung zu bringen. Da, wie erwähnt, nicht immer genau die gleichen Wellenlängen eingestellt wurden, so war zuvor die Abhängigkeit der Strahlung des Platinbleches von der Wellenlänge festgestellt worden. Zwischen den Messungen wurde die zugeführte Stromenergie wiederholt bestimmt.

Hierauf wurde zunächst Durchlässigkeit und Emission des luftgefüllten Gefäßes bei den verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Für die Durchlässigkeitsmessungen war der bereits erwähnte Umstand von größter Bedeutung, daß das von der Nernstlampe ausgesandte Strahlenbündel beim Durchgang durch das Quarzgefäß eine gewisse Verzerrung erlitt, so daß die Schwächung der Strahlung bei Einschaltung des Gefäßes nur zu einem Teile von der Absorption und Reflexion seitens der Quarzplatten, zum anderen aber von einer Ablenkung eines Teiles der Strahlen herrührte. Wie später gezeigt werden wird, ist die Ursache dieser Schwächung für die Messung von geringer Bedeutung, wenn nur die Nernstlampenstrahlung bei der Messung mit Luft und der mit Kohlensäure das Gefäß genau an der gleichen Stelle und in der gleichen Richtung durchsetzt. Daß das Gefäß stets genau an dieselbe Stelle kam, wurde durch einen Anschlag am Schlitten bewirkt. Aber eine minimale Richtungsänderung der Nernstlampenstrahlung, wie sie während der etwa 7 Stunden dauernden Messungsreihe durch thermische Ausdehnung einzelner Teile, des Hohlspiegels usw., bewirkt werden konnte, war oft imstande, das Schwächungsverhältnis während dieser Zeit hinreichend zu verändern, um die ganze Messung untauglich zu machen, da es sich ja an manchen Stellen des Spektrums um die Feststellung ganz kleiner Unterschiede der Durchlässigkeit im Falle der Luft und der Kohlensäure handelte. Um solche Verschiebungen

nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde sowohl die Nernstlampe wie der Ofen stets viele Stunden vor der Messung eingeschaltet und die Zimmertemperatur möglichst konstant gehalten. Trotzdem mußte eine große Zahl von Messungen verworfen werden. Um bei den brauchbaren die Wirkung der während der langen Zeit völlig niemals zu vermeidenden kleinen Verschiebungen auf ein Minimum zu beschränken, wurden nach der genauen Durchmessung des ganzen Spektrums nochmals einige Hauptpunkte der Durchlässigkeitskurve aufgenommen, nach denen die übrigen Kurventeile korrigiert werden konnten, wenn sich eine kleine Abweichung ergab. An denselben Punkten wurde dann nach der Füllung mit Kohlensäure zunächst wieder die Durchlässigkeit bestimmt, so daß zwischen diesen beiden Messungen eine verhältnismäßig kurze Zeit verstrich.

Bei der zuerst erfolgenden genauen Durchmessung wurde die Durchlässigkeit des Gefäßes bei etwa 16 Wellenlängen im Gebiete zwischen $1,9\mu$ und $4,7\mu$ durch alternierende Ausschlagsbeobachtungen bestimmt, wofür hier ein Beispiel eingefügt werden möge.

$$\lambda = 2,73 \mu. \quad t = 905^\circ \text{C.}$$

1. Nernstlampe + Gefäß . . .	323,7 Skt.
2. „ allein . . .	683,1 „
3. „ + Gefäß . . .	323,2 „
4. „ allein . . .	683,0 „
5. Gefäß allein . . .	46,5 „

Bei gelegentlich auftretenden erheblicheren Schwankungen der Nernstlampenstrahlung wurde die Beobachtung wiederholt. Sie lieferte im allgemeinen zwei Werte für die Durchlässigkeit D , durch Kombination von 1. und 3. mit 2. bzw. von 2. und 4. mit 3. So wurde der Einfluß eines etwaigen geringfügigen Ganges in der Strahlung der Nernstlampe eliminiert. In unserem Beispiel ergeben sich die Werte:

$$D_a = \frac{323,45 - 46,5}{683,1} = 0,4054 = 40,54 \text{ Proz.}$$

$$D_b = \frac{323,2 - 46,5}{683,05} = 0,4051 = 40,51 \text{ „}$$

$$D \text{ im Mittel} = 0,4053 = 40,53 \text{ „}$$

Der Ausschlag 5. stellte gleichzeitig die *Emission* des Gefäßes dar. Er wurde noch für einige weitere, nur für die *Emissionskurve* wichtige Wellenlängen allein gemessen.

An denjenigen Punkten des Spektrums, wo mit Rücksicht auf die Energiekurve der Nernstlampe ein Wechsel der abschwächenden Netze¹⁾ stattfinden mußte, wurde die Durchlässigkeit einmal vor, dann nach diesem Wechsel bestimmt und ergab sich infolge der erwähnten Strahlenverzerrung in beiden Fällen etwas verschieden. Die so ermittelten Verhältnisse wurden später dazu benutzt, die sämtlichen gemessenen Durchlässigkeiten auf dasjenige Netz zu reduzieren, welches in dem wichtigsten Spektralgebiete verwendet wurde.²⁾

Nachdem am Schlusse der Reihe die erwähnte nochmalige Prüfung an etwa fünf Punkten vorgenommen worden war, wurde während längerer Zeit Kohlensäure in langsamem Strome durch das Gefäß geleitet. War die Luft aus demselben nahezu vollständig verdrängt, was jedesmal durch Absorptionsversuche an Proben des abströmenden Gases mittels starker Kalilauge festgestellt wurde, so wurde der Kohlensäurestrom fast ganz abgestellt, so daß nur noch etwa alle 10 Sekunden eine Blase in der vorgeschalteten Waschflasche aufstieg. Dies erschien ratsamer als eine völlige Unterbrechung des Gasstromes, da so einem Verluste des Gefäßes an Kohlensäure infolge von Diffusion durch die schwer zu umgehenden, allerdings möglichst kurz und starkwandig gewählten Schlauchverbindungen mit Sicherheit vorgebeugt wurde und da sich das so außerordentlich langsam nachrückende Gas jedenfalls schon im Zuführungsrohre bis sehr nahe auf die im Gefäße herrschende Temperatur erhitzte. Auch die Kohlensäure stand im Gefäß stets unter Atmosphärendruck. Nachdem nun noch eine Zeitlang gewartet war, um möglichste Temperaturhomogenität zu sichern, erfolgte in der oben angegebenen Weise erst die rasche, dann die eingehende Durchmessung des Spektrums. Hierauf wurde nochmals die Strahlung der Vergleichsquelle in derselben Weise wie am Anfang bestimmt. Zwischen beiden Messungen ergaben sich stets nur geringe Abweichungen, die innerhalb der Grenze der Versuchsfehler lagen.

1) Vgl. oben p. 422.

2) Vgl. weiter unten p. 438.

Zum Schlusse erfolgte wiederum eine Prüfung der Wellenlängenangabe mit der Bunsenflamme. Zeigten sich hier bemerkenswerte Abweichungen, so wurde die Messung verworfen, in der Regel ergab sich aber auch hier eine recht befriedigende Konstanz.

2. Gang der Berechnung der Absorption und Emission der Kohlensäure aus den Messungsergebnissen.

Es soll nun gezeigt werden, wie auf Grund der eben beschriebenen Messungen, die ja zunächst nur die Durchlässigkeit und Emission des einmal mit Luft, das andere Mal mit Kohlensäure gefüllten Gefäßes ergeben, die Absorption und Emission der Kohlensäureschicht selbst bestimmt werden kann. Wir setzen für den Gang der Berechnung folgende Bezeichnungen fest.

Es seien die Strahlungsbeträge gemessen:

Nernstlampe allein	S_1
Nernstlampe + Gefäß mit Luft	S_2
Gefäß mit Luft allein	S_3
Nernstlampe + Gefäß mit CO_2	S_2'
Gefäß mit CO_2 allein	S_3'

Ferner nehmen wir an, es sei die

Durchlässigkeit der hinteren, der Nernstlampe zugekehrten Platte	d_h
Emission dieser Platte	e_h
Durchlässigkeit der vorderen Platte	d_v
Emission der vorderen Platte	e_v
Absorption der Kohlensäureschicht	A
Emission der Kohlensäureschicht	E

Die fünf gemessenen Strahlungsbeträge S setzen sich wie folgt zusammen:

S_1 rührt nur von der Nernstlampe her.

S_2 . Beim Durchgang durch die hintere Platte wird S_1 auf $S_1 d_h$ reduziert, dafür kommt e_h hinzu. Der resultierende Energiebetrag erfährt in der vorderen Platte abermals eine Schwächung und einen Zuwachs, so daß

$$S_2 = (S_1 d_h + e_h) d_v + e_v.$$

S_3 wird nur von den beiden Platten geliefert, und zwar ist

$$S_3 = e_h d_v + e_v.$$

S_2' . Der nach dem Passieren der hinteren Platte übrige Strahlungsbetrag $S_1 d_h + e_h$ erfährt in der Kohlensäureschicht eine Schwächung auf $(S_1 d_h + e_h)(1 - A)$ und einen Zuwachs um E . Nach dem Durchgange durch die vordere Platte resultiert

$$S_2' = (S_1 d_h + e_h)(1 - A) d_v + E d_v + e_v.$$

S_3' . Zu der Strahlung der Platten kommt der Einfluß der Kohlensäure hinzu, also

$$S_3' = e_h(1 - A) d_v + E d_v + e_v.$$

Berechnung der Absorption. Nach dem vorstehenden ist:

$$S_2' - S_3' = S_1 d_h d_v (1 - A) = (S_2 - S_3)(1 - A),$$

folglich

$$A = \frac{(S_2 - S_3) - (S_2' - S_3')}{S_2 - S_3}.$$

Die Größen d und e fallen hier also heraus und man kann somit die Absorption der Kohlensäure aus den Messungen ohne Kenntnis der Strahlungseigenschaften der Platten bestimmen.

Bei diesem Ansatz ist jedoch vorausgesetzt, daß die Nernstlampe bei der Messung mit Luft und der mit Kohlensäure den gleichen Strahlungsbetrag S_1 aussendet. Da dies bei den zeitlich getrennten Messungen nicht völlig genau der Fall sein kann, so hat man in die Formel für A an Stelle der Strahlungsbeträge $(S_2 - S_3)$ bzw. $(S_2' - S_3')$ ihr Verhältnis zu der jeweiligen Strahlung der Nernstlampe, also

$$\frac{S_2 - S_3}{S_1} \text{ bzw. } \frac{S_2' - S_3'}{S_1'},$$

mit anderen Worten die entsprechenden Strahlungsbeträge für die Nernstlampenstrahlung 1 einzuführen. Diese Ausdrücke stellen die Durchlässigkeiten D bzw. D' des Gefäßes bei Luft- bzw. Kohlensäurefüllung dar. Es wird also:

$$A = \frac{D - D'}{D}.$$

Berechnung der Emission. Die Gleichungen

$$S_3 = e_h d_v + e_v$$

$$S_3' = e_h(1 - A) d_v + E d_v + e_v$$

liefern

$$S_3' - S_3 = E d_v - e_h A d_v$$

oder

$$E = \frac{S_3' - S_3}{d_v} + A e_h.$$

Wir nehmen nun an, daß die Emission der beiden Quarzplatten die gleiche sei, also $e_h = e_v$. Dann ergibt die erste Gleichung:

$$e_h = \frac{S_3}{d_v + 1}$$

und es wird

$$E = \frac{S_3' - S_3}{d_v} = \frac{A S_3}{d_v + 1}.$$

Ist die Bedingung $e_h = e_v$ nicht genau erfüllt, so ist der dadurch entstehende Fehler jedenfalls nicht erheblich, solange die d groß und die e entsprechend klein sind. Für die Bestimmung von E ist, wie man sieht, die Kenntnis der Größe d unerlässlich und es mußte daher eine besondere Messung dieser Größe ausgeführt werden, von der im folgenden die Rede sein soll.

3. Messung der Durchlässigkeit der vorderen Quarzplatte.

Da die vordere Platte für sich allein zu untersuchen war, so mußte die hintere für diese Messung, die am Schlusse der ganzen Beobachtungen ausgeführt wurde, aus dem Gefäß herausgeschmolzen werden.

Es ist nun zunächst zu beachten, daß die hier in Frage kommende Durchlässigkeit d_v wegen der Unebenheit der Platte eine andere ist als bei den Absorptionsmessungen. Denn dort trat ein eng begrenztes Strahlenbündel durch das Gefäß, und die Schwächung in den Platten wurde zu einem beträchtlichen Teile durch Verzerrung bewirkt. Bei den Emissionsmessungen dagegen war der ganze Raum hinter der vorderen Platte mit Strahlen aller Richtungen, ausgehend von der hinteren Platte und von der Kohlensäuremasse, erfüllt, und der Ausfall durch Verzerrung wurde jedenfalls zum großen Teile durch andere Strahlen wieder gedeckt. Optisch zeigte sich dies daran, daß eine größere beleuchtete Fläche, durch die Platte betrachtet, gleichmäßig hell erschien. Streng genommen müßten also in

die oben dargelegte Berechnung der Absorption zwei verschiedene Größen d_v eingeführt werden, eine für die Nernstlampenstrahlung, die andere für die Strahlung der hinteren Platte und der Kohlensäure. Man sieht aber leicht, daß man damit zu ganz demselben Resultat kommt, und es ist dort der Übersichtlichkeit halber von einer solchen Unterscheidung abgesehen worden.

Die hier zu messende Durchlässigkeit kommt der jedenfalls nahe, die nur durch die Reflexion und Absorption der Platte bedingt wird, und die also die Platte besitzen würde, wenn sie völlig planparallel wäre. Um diesen Fall, soweit es möglich war, zu realisieren, ließ ich bei dieser Messung das Gefäß aus dem Ofen herausragen, so daß die vordere Platte dem Kollimatorspalte des Spektrometers so nahe wie möglich war und nur in einem kleinen Flächenstück von den in das Spektrometer gelangenden Strahlen der Nernstlampe durchsetzt wurde. Bei dieser Stellung der Platte war, wie festgestellt wurde, der Querschnitt des durch den Spalt eintretenden Lichtkegels ziemlich gleichmäßig beleuchtet. Natürlich konnte so die Messung der Durchlässigkeit nur bei Zimmertemperatur stattfinden. In Tab. 1 sind die bei 12 Wellenlängen gemessenen

Tabelle 1.

λ in μ	d_v in Proz.	λ in μ	d_v in Proz.
1,94	78	3,90	72
2,26	78	4,20	64
2,66	76	4,40	50
2,92	77	4,48	48
3,20	79	4,64	42
3,52	77	4,82	19

Durchlässigkeiten angeführt, und Fig. 4 gibt eine graphische Darstellung der Resultate. Bis zu etwa 4μ ist d_v ziemlich konstant und hinreichend groß. Bemerkenswert ist das schwache Minimum bei etwa $2,7 \mu$, weil es gerade im Gebiete der ersten Kohlensäurebande liegt. Ich komme darauf später zurück. Von etwa $3,5 \mu$ an nimmt die Durchlässigkeit rasch ab. Die starke Abweichung der Kurve von der von O. Reinkober¹⁾

1) O. Reinkober, Ann. d. Phys. 34. p. 343. 1911.

für ein ganz dünnes Blättchen amorphen Quarzes gefundenen erklärt sich wohl hinreichend aus der in beiden Fällen sehr verschiedenen Schichtdicke.

Schon die eigentlichen Durchlässigkeitsmessungen mit dem Quarzgefäße ließen erkennen, daß der Abfall der Durchlässigkeit bei höheren Temperaturen noch viel steiler erfolgt, was mit den Untersuchungen von Z. P. Bouman¹⁾ im Einklang

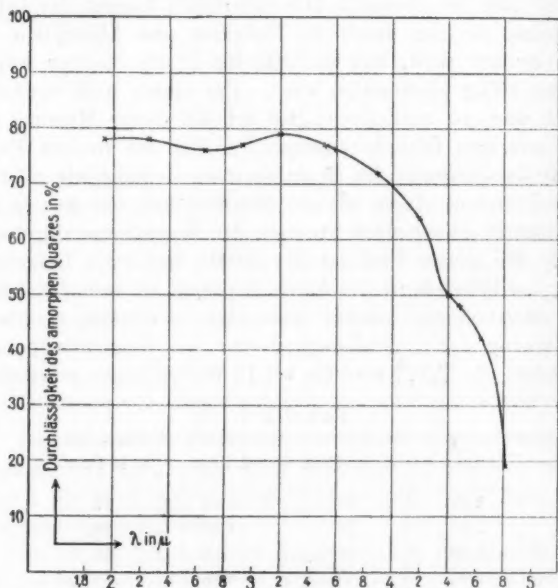


Fig. 4.

steht. Um diese Temperaturabhängigkeit zu ermitteln, wurde eine bedeutend ebenere Platte aus dem gleichen Material und von annähernd gleicher Dicke, die an einem unbrauchbar gewordenen Gefäße den hinteren Abschluß gebildet hatte und daher etwas größer war als die eben genannte, in die Mitte des Ofens gesetzt und auf eine Reihe von Temperaturen bis

1) Z. P. Bouman, Diss. Amsterdam 1897; Ref. Beibl. 21. p. 589. 1897.

über 900° C. erhitzt, die angenähert mit einem angelegten Thermoelement bestimmt wurden. Bei diesen Temperaturen, sowie abermals bei Zimmertemperatur wurde die Durchlässigkeit an 8 Punkten des Spektrums gemessen. Bei den kürzesten untersuchten Wellen ergab sich eine kaum merkliche, bei den längsten eine sehr starke Abnahme der Durchlässigkeit mit steigender Temperatur. Die gefundenen Verhältnisse wurden auf die erste Platte übertragen und so für die betreffenden Temperaturen die Durchlässigkeiten dieser Platte berechnet. Sie finden sich in Tab. 2 zusammengestellt. Man sieht, daß im Gebiete der Hauptbande der Kohlensäure bei 4,3 μ die Durchlässigkeit namentlich bei höheren Temperaturen so gering ist, daß hier die Anwendung der Strahlungsgesetze mit großen Unsicherheiten behaftet sein muß. Das Hauptgewicht des quantitativen Teils der Untersuchung mußte somit leider auf das Gebiet der ersten Bande bei 2,7 μ beschränkt bleiben. Gleichwohl wurden die Messungen in dem ganzen betrachteten Spektralgebiete auch quantitativ durchgeführt. Die Durchlässigkeiten der Platte für die einzelnen bei den Hauptmessungen benutzten Wellenlängen und Temperaturen wurden aus den Ergebnissen der eben beschriebenen Untersuchung durch graphische Interpolation ermittelt und finden sich in den betreffenden Tabellen verzeichnet.

Tabelle 2.

λ in μ	$t = 20^\circ$ Proz.	$t = 365^\circ$ Proz.	$t = 700^\circ$ Proz.	$t = 930^\circ$ Proz.
1,93	78	78	77	77
2,24	78	78	77	76
2,65	76	76	74	72
2,91	77	76	74	73
3,51	77	75	72	67
3,89	72	66	56	47
4,31	57	46	35	26
4,63	42	27	16,3	11,5

4. Messungen am schwarzen Körper.

Anstatt die ermittelten Emissionsbeträge der Kohlensäure direkt mit denjenigen des genau auf die gleiche Temperatur

gebrachten schwarzen Körpers zu vergleichen, wurde der einfachere Weg gewählt, für eine Reihe von Temperaturen die Emission dieses Körpers bei den in Betracht kommenden Wellenlängen zu bestimmen, für jede dieser Wellenlängen die Emission in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch darzustellen und die den betreffenden Beobachtungstemperaturen entsprechenden Kurvenpunkte aufzusuchen. Um diese Kurven, die hier kurz Isochromaten genannt seien, obwohl man unter solchen bekanntlich die logarithmische Darstellungsform versteht, für die benutzte Apparatur zu erhalten, wurde die Energiekurve des oben beschriebenen schwarzen Körpers, welcher durch den Strom der städtischen Zentrale geheizt wurde, bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 400 und 950° C. aufgenommen, die den Beobachtungstemperaturen nahe lagen. Dies geschah durch Ausschlagsbeobachtung an 18 Punkten des untersuchten Spektralbezirkes. Zwischen den Messungen wurde wiederholt die Temperatur des Körpers thermoelektrisch ermittelt. Da sie sich in der Regel im Laufe der Beobachtungszeit um einige Grade änderte, so wurde die Kurve am Schlusse noch einmal rückwärts durchlaufen, indem an 6 Punkten nochmals die Emission bestimmt wurde. Auf die hierbei herrschende Temperatur wurde dann die ganze Kurve nach Maßgabe des beobachteten Temperaturganges korrigiert, wobei es sich jedoch nur um geringfügige Unterschiede, im Höchsthalle etwa 2 Proz. handelte.

Vor und nach jeder Meßreihe erfolgte die gleiche Empfindlichkeits- und Wellenlängenkontrolle mit dem Bunsenbrenner wie bei den Messungen an Kohlensäure, sowie ebenfalls eine Beobachtung der Vergleichsstrahlungsquelle. Sämtliche gemessenen Emissionswerte sowohl des schwarzen Körpers als auch der Kohlensäure waren ja auf eine und dieselbe Empfindlichkeit der Apparatur umzurechnen. Als Normalempfindlichkeit wurde diejenige gewählt, die bei der Eichung der Vergleichsstrahlungsquelle vorhanden gewesen war. Für diese war, wie bereits erwähnt¹⁾, bei $2,2\ \mu$ und den nahe benachbarten Wellenlängen die Emission in Abhängigkeit von der zugeführten Stromenergie bestimmt und durch eine Kurve

1) Vgl. p. 425.

dargestellt worden. Beispielsweise hatte die Strahlung des Platinbleches im Falle einer Energiezufuhr von 114,4 Watt bei $2,20\ \mu$ einen Ausschlag von 156,9 Skalenteilen bewirkt. Jetzt wurde jedesmal für die gemessene, dem Bleche zugeführte Energie der betreffende Kurvenpunkt aufgesucht, und die ihm entsprechende Emission des Bleches, dividiert durch den jetzt beobachteten Ausschlag ergab den Reduktionsfaktor, mit welchem alle Emissionswerte der betreffenden Reihe zu multiplizieren waren, um jene Normalempfindlichkeit zugrunde legen zu können.

Ferner wurde jedesmal, wie erinnerlich, die Emission des Bleches bei $2,7\ \mu$ und $4,3\ \mu$ gemessen, um in analoger Weise auch bezüglich des Gehaltes der Zimmerluft an H_2O und CO_2 auf ein gewisses Normalverhältnis reduzieren zu können. Bei $2,7\ \mu$ ergaben sich nur in einigen Fällen ganz geringfügige Abweichungen der zuvor auf Normalempfindlichkeit umgerechneten Ausschläge von den Werten der für diese Wellenlänge aufgenommenen Eichkurve, so daß von einer weiteren Umrechnung in diesem Gebiete abgesehen werden konnte. In der Gegend der Kohlensäurebande bei $4,3\ \mu$ dagegen mußte eine solche vorgenommen werden, da sich mehrfach größere Abweichungen, in einzelnen Fällen bis zu 10 Proz. der Strahlung, ergaben. In der Tat ruft schon eine geringe Zunahme des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft in diesem Gebiete eine erhebliche Verringerung der Ausschläge hervor. Aus praktischen Gründen wurde hier derjenige CO_2 -Gehalt als Norm angenommen, welcher bei der Untersuchung der Kohlensäure von $900^\circ C$. geherrscht hatte. Die im Gebiete des großen CO_2 -Maximums liegenden Teile aller übrigen Emissionskurven wurden nach Maßgabe des jeweils am Platinblech beobachteten Verhältnisses $E_{4,3\ \mu} / E_{2,2\ \mu}$ korrigiert.

Die so erhaltenen Energiekurven des schwarzen Körpers zeigen natürlich, auch wenn man von der Absorption seitens der Zimmerluft absieht, infolge der veränderlichen Dispersion des Flußspatprismas sowie der selektiven Absorption durch die Sylvininse einen vom Normalspektrum des schwarzen Körpers wesentlich abweichenden Verlauf, was aber hier nicht in Betracht kommt, da ja die Kohlensäurestrahlung den gleichen Bedingungen unterworfen war. Auf Grund dieser Kurven

wurden nun für die untersuchten Wellenlängen die Isochromaten konstruiert, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Ergebnisse der Messungen und Anwendung der Strahlungsgesetze.

Im folgenden sei über die Ergebnisse der Messungen berichtet, die bei Zimmertemperatur (16°C.), sowie bei den Temperaturen 435° , 644° , 778° und 900°C. ausgeführt wurden. Es sollen zunächst die aufgenommenen Durchlässigkeits- und Emissionskurven des Gefäßes bei Luft bzw. Kohlensäurefüllung im einzelnen betrachtet werden, um einerseits unmittelbar an diesen Kurven den Charakter der Kohlensäurespektren in qualitativer Hinsicht zu zeigen und andererseits ein Urteil darüber zu ermöglichen, wie weit die einzelnen Kurven zur quantitativen Bestimmung der Absorption und Emission der Kohlensäure geeignet sind.

1. Durchlässigkeit und Emission des Gefäßes mit Luft und mit Kohlensäure.

Um die Entstehung der Kurven deutlich zu machen, sind für 16°C. in Tab. 3 zunächst die direkt gemessenen Werte der Durchlässigkeit, sowie die einzelnen Stufen der Umrechnung gegeben. In dieser Tabelle enthält die erste Kolumne die Wellenlängen in μ , die zweite die Angabe des verwendeten Schwächungsnetzes¹⁾ (O bedeutet ohne Netz). Ferner bezeichnet D_1 die gemessene Durchlässigkeit des Gefäßes bei Luftfüllung als Mittel aus zwei Beobachtungswerten²⁾, D_2 die auf das Netz Nr. 2 reduzierte Durchlässigkeit, endlich D den auf Grund der nochmaligen raschen Durchmessung korrigierten Wert. Die Wellenlängen, bei denen diese letztere Messung geschah, sind unterstrichen. Die Größen D_1' , D_2' und D' gelten entsprechend für Kohlensäurefüllung. Bei den Wellenlängen $2,48\mu$, $2,68\mu$ und $3,82\mu$ ist der Einfluß des dort vollzogenen Netzwechsels zu erkennen. Beim Übergang von dem sehr feinen Netze 3 auf $1 + 2$ ist der Unterschied in der gemessenen Durchlässigkeit sehr erheblich, doch kommen die Wellenlängen bis dahin für die quantitative Bestimmung

1) Vgl. p. 422 und 429.

2) Vgl. p. 428.

Tabelle 3.

 $t = 16^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	Netz Nr.	Luftfüllung			CO ₂ -Füllung		
		D_1 in Proz.	D_2	D	D_1' in Proz.	D_2'	D'
1,96	3	44,05	37,28	36,95	43,63	36,60	36,84
2,28	"	45,15	38,21	38,07	45,09	37,82	38,06
2,48	"	44,42	—	37,60	42,51	—	35,96
"	1 + 2	38,24	37,60	—	36,16	35,66	—
2,62	"	37,35	36,72	36,92	33,25	32,79	33,10
2,68	"	37,36	—	36,96	32,99	—	32,86
"	2	36,73	36,73	—	32,53	32,53	—
2,75	"	37,12	37,12	37,41	32,93	32,93	33,28
2,81	"	37,98	37,98	38,20	34,40	34,40	34,70
2,94	"	39,87	39,87	40,00	38,26	38,26	38,43
3,21	"	41,82	41,82	41,80	41,79	41,79	41,89
3,53	"	40,89	40,89	40,62	40,69	40,69	40,72
3,82	"	36,42	36,42	36,12	36,33	36,33	36,33
"	0	32,90	—	—	33,21	—	—
4,04	"	29,71	32,89	32,55	28,09	30,73	30,73
4,21	"	22,91	25,36	24,90	16,22	17,74	17,74
4,33	"	17,34	19,20	18,74	9,57	10,47	10,65
4,45	"	15,69	17,37	16,97	11,92	13,04	13,30
4,69	"	10,39	11,50	11,30	9,91	10,84	11,18

wenig in Betracht. Da die Netze stets genau an denselben Platz kamen, so fällt überhaupt ihr Einfluß auf die Durchlässigkeitsmessung wenig ins Gewicht, wofern sich während der Messung die Strahlenrichtung nicht wesentlich ändert. Die Reduktion der Werte auf Netz 2 dient nur zur Ermöglichung einer einheitlichen graphischen Darstellung. Diese ist in Fig. 5 gegeben. Die der Tab. 3 entnommenen Werte von D sind durch Kreuze, diejenigen von D' durch Kreise gekennzeichnet. Luft- und CO₂-Kurve laufen bis $2,3 \mu$ zusammen, dann folgt die erste Kohlensäurebande, wo die CO₂-Kurve unter die Luftkurve sinkt, von $3,2 \mu$ ab decken sich beide Kurven wiederum bis $3,8 \mu$, wo die zweite Bande beginnt und die CO₂-Kurve steil bis zu einem Minimum bei $4,33 \mu$ abfällt, um endlich bei etwa $4,7 \mu$ wieder in die Luftkurve überzugehen. Diese

zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die in Fig. 4 dargestellte Durchlässigkeitskurve der Quarzplatte. Auch hier, sowie bei allen übrigen Durchlässigkeitskurven des Gefäßes zeigt sich die Einsenkung bei $2,7 \mu$, der bei den Emissionskurven eine Erhebung entspricht. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß dazu in diesem Falle außer den Eigenschaften des amorphen

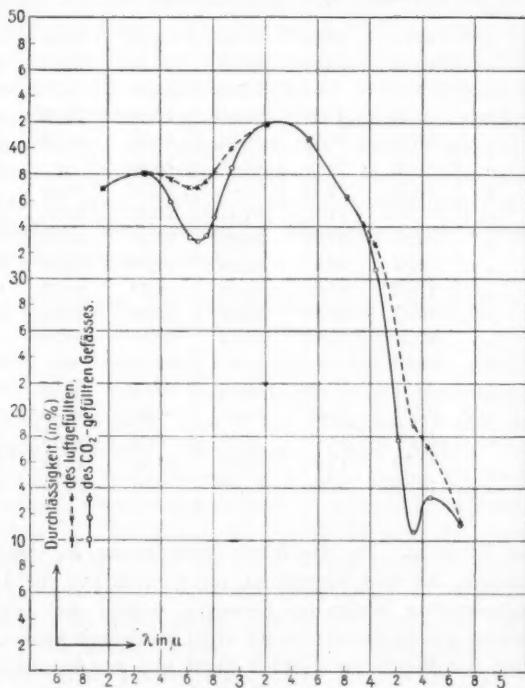


Fig. 5.

Quarzes auch Spuren von CO_2 beitragen, die aus dem Gefäß wohl schwerlich ganz zu entfernen waren. Man bedenke, wie deutlich beispielsweise bei Aufnahme von Energiekurven des schwarzen Körpers die Absorption bemerkbar wird, welche die Strahlung durch die minimale in der Zimmerluft enthaltene Kohlensäuremenge erfährt. Daß aber der Einfluß solcher CO_2 -Spuren hier keinesfalls erheblich gewesen sein kann, zeigt

sich darin, daß die Luftkurve im Gebiete der Hauptbände, wo ein derartiger Einfluß jedenfalls sehr viel stärker auftreten müßte, kein Minimum zeigt, sondern nur die Richtungsänderung, die auch bei der Kurve in Fig. 4 vorhanden ist. Somit darf man bei Berechnung der Absorption und Emission der Kohlensäure wohl unbedenklich von den Luftkurven ausgehen. Denn auch in dem Falle, daß diese Kurven schon durch Spuren von CO_2 beeinflußt sind, findet man auf die angegebene Art Absorption und Emission der neu hinzutretenden Kohlensäuremasse bis auf geringfügige Fehler.

Es sei hier noch eine Erscheinung erwähnt, welche sich bei sämtlichen Durchlässigkeitskurven wiederfindet. In dem Gebiete zwischen den beiden Banden sind nämlich einige aufeinanderfolgende D' -Werte stets um ein Geringes größer als die zugehörigen D -Werte. Was für einer Fehlerquelle dieser Befund zuzuschreiben ist, muß ich dahingestellt sein lassen. Es ist vielleicht nicht undenkbar, daß hierbei das Brechungsverhältnis der Kohlensäure eine Rolle spielt. Für die Messungen hat indessen dieser Fehler nur sehr geringe Bedeutung.

Durchlässigkeit bei höheren Temperaturen.

In den Tab. 4—7 für die höheren Temperaturen sind nur noch die korrigierten Größen D und D' angegeben.

Von den bei 644° bzw. 778°C. aufgenommenen Kurven wurde für die Berechnung der Absorption nur der im Gebiete der zweiten Bande liegende Teil verwendet, da im kurzwelligen Gebiete die betreffenden Messungen nicht so gut ausgefallen waren wie diejenigen bei den drei übrigen Temperaturen. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese letzteren im Bereiche der ersten Bande nur wenig voneinander abweichende Absorptionskurven liefern¹⁾, welche für jene Zwischentemperaturen eine Interpolation unbedenklich zulassen, so daß dieses Verfahren hier zu sichereren Resultaten zu führen schien. In Tab. 5 sind dennoch sämtliche bei 644°C. gemessenen Werte angegeben. Die kleinen Unregelmäßigkeiten in der Nähe von $2,7 \mu$ reichen schon hin, um die Absorptionskurve dort zu entstellen. Tab. 6 enthält nur die Werte für das Gebiet der zweiten Bande.

1) Vgl. weiter unten p. 453.

Tabelle 4.

 $t = 435^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	D in Proz.	D' in Proz.	λ in μ	D in Proz.	D' in Proz.
1,94	42,5	42,4	3,20	46,3	46,2
2,26	44,4	43,9	3,52	45,0	45,2
2,46	44,0	42,4	3,81	37,4	37,5
2,60	42,7	38,3	4,03	32,9	32,1
2,66	42,1	36,7	4,20	23,2	17,1
2,73	42,0	36,2	4,32	14,9	6,6
2,79	42,8	36,8	4,44	12,0	6,5
2,92	44,6	41,5	4,68	7,4	6,6

Tabelle 5.

 $t = 644^{\circ} \text{C.}$

1,94	36,4	36,1	3,20	39,2	38,9
2,26	36,8	36,6	3,52	36,5	36,6
2,46	35,9	33,9	3,81	27,6	27,9
2,60	35,9	31,7	4,03	22,6	21,6
2,66	36,1	31,3	4,20	16,0	10,7
2,73	36,7	32,1	4,32	10,2	4,9
2,79	37,7	32,8	4,44	6,9	3,7
2,92	38,9	35,6	4,68	3,9	3,5

Tabelle 6.

 $t = 778^{\circ} \text{C.}$

3,82	26,0	26,9	4,33	9,2	4,6
4,04	20,5	19,9	4,45	6,4	3,1
4,21	14,5	11,0	4,69	3,4	2,8

Tabelle 7.

 $t = 900^{\circ} \text{C.}$

1,94	39,6	39,4	3,20	42,7	42,7
2,26	41,3	41,0	3,52	39,7	39,9
2,46	41,6	39,7	3,81	28,6	28,9
2,60	40,7	36,9	4,03	22,0	21,4
2,66	40,4	34,8	4,20	15,5	11,5
2,73	40,5	34,0	4,32	9,3	5,1
2,79	40,6	33,9	4,44	6,1	3,2
2,92	41,9	36,9	4,68	3,3	2,8

Der Verlauf der Kurven ist dem der bei Zimmertemperatur aufgenommenen ganz ähnlich, nur macht sich natürlich hier

die
Geb
Fig

im
ring
Au
Im

435
den

die größere Undurchlässigkeit des Quarzes im langwelligen Gebiete bei steigender Temperatur mehr und mehr bemerkbar. Fig. 6 zeigt die Kurven für 900° C. Wie man sieht, ist jetzt

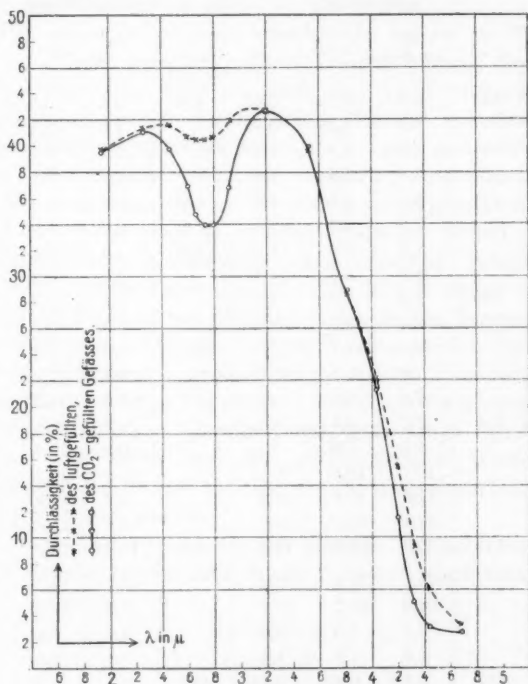


Fig. 6.

im Gebiete der zweiten CO_2 -Bande die Durchlässigkeit so gering geworden, daß für diese Bande von einer quantitativen Auswertung der Kurven nicht mehr viel erwartet werden kann. Immerhin ist die Lage der Bande noch deutlich zu erkennen.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der

Emission.

An der wiederum ausführlicher gegebenen Tab. 8 für 435° C. mögen die Operationen gezeigt werden, welche mit den gemessenen Ausschlägen noch vorzunehmen waren.

Tabelle 8.

 $t = 435^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	Luftfüllung				CO_2 -Füllung			
	t in $^{\circ} \text{C.}$	S_2 in Skt.	$S_2 \cdot R$	$S_{435^{\circ}}$	t in $^{\circ} \text{C.}$	S'_2 in Skt.	$S'_2 \cdot R$	$S'_{435^{\circ}}$
1,94	441	0,7	0,75	0,65	435	0,5	0,54	0,54
2,26		0,7	0,75	0,65		1,0	1,1	1,1
2,46		1,3	1,4	1,3		2,1	2,3	2,3
2,60		1,6	1,7	1,6		3,3	3,5	3,5
2,66	441	1,5	1,6	1,5	434	3,6	3,9	3,9
2,73		1,9	2,0	1,8		3,7	4,0	4,0
2,79		1,9	2,0	1,9	433	3,4	3,6	3,7
2,92		1,9	2,0	1,9		3,0	3,2	3,4
3,20	439	1,9	2,0	1,9		2,3	2,5	2,5
3,52		3,4	3,6	3,4		3,5	3,8	3,8
3,81		6,6	7,1	6,9	436	6,7	7,2	7,2
3,90		7,0	7,5	7,3		7,4	7,9	7,8
4,03		7,4	7,9	7,7		8,0	8,6	8,5
4,16	436	7,7	8,3	8,1		9,7	10,4	10,3
4,20		8,0	8,6	8,5		10,2	10,9	10,9
4,32		10,1	10,8	10,7		12,9	13,8	13,8
4,44		11,6	12,4	12,4		13,9	14,9	14,9
4,56		12,4	13,3	13,3		13,8	14,8	14,8
4,68	435	13,3	14,3	14,3	435	13,8	14,8	14,8
4,68		13,2	14,2	14,2		13,7	14,7	14,7
4,32		10,0	10,7	10,7		12,8	13,7	13,7
3,81		6,5	7,0	7,0		6,6	7,1	7,1
2,73		1,8	1,9	1,9		3,5	3,8	3,8
1,94	435	0,4	0,43	0,43	435	0,4	0,43	0,43

Mit S_2 bzw. S'_2 sind wie oben die Ausschläge bezeichnet, welche bei den Durchlässigkeitsmessungen das Gefäß mit Luft bzw. CO_2 -Füllung allein hervorrief. Im langwelligeren Teile finden sich hier einige besonders gemessene Werte. Diese Ausschläge waren zunächst sämtlich auf die festgesetzte Normalempfindlichkeit der Apparatur zu reduzieren. Dies geschah durch Multiplikation mit einem Faktor R , welcher sich aus der Messung mit der Vergleichsstrahlungsquelle ergab. In dem hier vorliegenden Falle ist $R = 1,072$. Die vierte und achte Kolumne der Tab. 8 enthalten die so reduzierten Ausschläge.

Eine etwa nötige Korrektur wegen veränderten Kohlen- säure- bzw. Wasserdampfgehaltes der Zimmerluft hat am besten nicht hier, sondern an den weiter unten abgeleiteten Emissions- werten der Kohlensäure selbst zu geschehen.

Hier ist es jedoch noch erforderlich, den bei der Messung unvermeidlichen, freilich geringen Temperaturgang des Ofens zu berücksichtigen, während dieser bei der Bestimmung der Durchlässigkeit wegen der in dieser Hinsicht unbedeutenden Temperaturabhängigkeit derselben außer acht gelassen werden konnte. Es empfahl sich, alle Ausschläge auf eine für die ganze Messung angenommene Durchschnittstemperatur zu redu- zieren, was durch graphische Interpolation auf Grund der bei den übrigen Temperaturen gemessenen Ausschläge geschah. In der zweiten und sechsten Kolumne der Tabelle finden sich die während der Messung von Zeit zu Zeit ermittelten Temperaturen des Gefäßinnern. Für die übrigen Punkte wurden Zwischen- werte der Temperatur angenommen. S bzw. S' bedeuten die auf 435°C . reduzierten Emissionen. Unterhalb des Absatzes sind die bei der raschen Durchmessung gefundenen Werte auf- geführt. Aus ihnen und den entsprechenden Werten der Hauptmessungsreihe ist hier bei der weiteren Berechnung das Mittel genommen worden.

In den Tabb. 9—11 für die übrigen Temperaturen sind nur die bereits korrigierten Werte S und S' angegeben.

Tabelle 9.

$$t = 644^{\circ}\text{C}.$$

λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.	λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.
1,94	6,3	6,7	3,81	36,7	37,0
2,26	9,1	10,1	3,90	38,5	39,0
2,46	11,9	19,4	4,03	37,8	40,3
2,60	13,6	24,8	4,16	34,3	40,8
2,66	13,8	26,4	4,20	34,3	41,6
2,73	14,2	26,4	4,32	39,6	47,6
2,79	14,2	25,8	4,44	48,2	53,1
2,92	13,6	22,0	4,56	50,2	53,2
3,20	14,1	15,0	4,68	49,7	50,6
3,52	23,4	23,3			

Tabelle 10.

 $t = 778^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.	λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.
1,96	16,5	17,6	3,82	73,5	71,9
2,28	20,9	23,0	3,91	76,4	74,5
2,48	26,5	41,3	4,04	75,5	77,7
2,62	29,7	54,9	4,17	68,8	76,4
2,68	30,9	60,0	4,21	67,6	76,8
2,75	32,1	62,4	4,33	73,5	84,7
2,81	31,9	61,0	4,45	84,0	93,2
2,94	30,5	52,6	4,57	87,8	93,6
3,21	29,3	31,6	4,69	86,1	87,5
3,53	44,2	44,0			

Tabelle 11.

 $t = 900^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.	λ in μ	S in Skt.	S' in Skt.
1,94	31,8	33,4	3,81	109,7	107,5
2,26	36,6	40,3	3,90	114,3	112,8
2,46	42,2	64,4	4,03	108,8	112,1
2,60	47,2	84,2	4,16	93,7	104,5
2,66	48,0	94,3	4,20	91,2	103,3
2,73	48,7	95,7	4,32	98,8	110,7
2,79	48,7	94,5	4,44	112,7	122,8
2,92	47,2	79,4	4,56	116,6	121,6
3,20	45,0	51,1	4,68	113,7	115,7
3,52	68,7	67,4			

Fig. 7 gibt eine Darstellung sämtlicher Kurven, und zwar sind die gemessenen Emissionswerte bei Luftfüllung durch Kreuze, diejenigen bei CO_2 -Füllung durch Kreise bezeichnet. Aus allen diesen Kurven ist mit großer Deutlichkeit der diskontinuierliche Charakter des Kohlensäurespektrums zu erkennen.

Bei den zwei höchsten Temperaturen bleibt auf der kurzwelligen Seite der zweiten Bande die CO_2 -Kurve zunächst etwas unterhalb der Luftkurve. Hier überwiegt also scheinbar

die S
durch
wirkt

ergibt
schick

die Schwächung, welche die Strahlung der hinteren Platte durch die Kohlensäure erfährt, über den durch letztere bewirkten Emissionszuwachs.

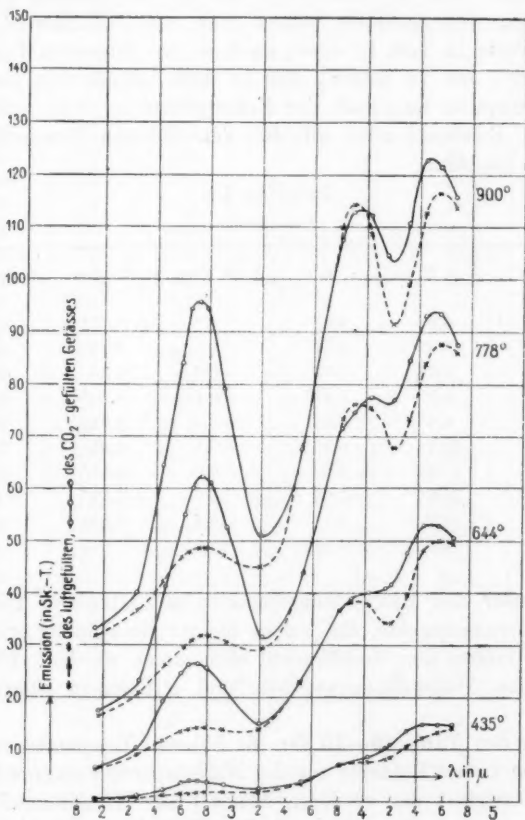


Fig. 7.

2. Absorption und Emission der Kohlensäure.

Aus den im Vorigen zusammengestellten Messungsergebnissen ergibt sich nun die Absorption und Emission der Kohlensäure-schicht selbst in der oben angegebenen Weise.

Tab. 12 enthält zunächst die Absorptionswerte für Zimmertemperatur. In dem Gebiete, wo, wie erwähnt, die Durchlässigkeitskurve des CO_2 -gefüllten Gefäßes die Luftkurve etwas übersteigt, muß die Absorption bei der Berechnung negativ ausfallen, was natürlich keinen Sinn hat. Gleichwohl sind diese Werte in Tab. 12 sowie auch in den folgenden Tabellen angeführt, um zu zeigen, daß in dem betreffenden Gebiete die Absorption innerhalb der Fehlergrenze zu Null gefunden wurde. Entsprechendes gilt bei den höheren Temperaturen für die Emission.

Tabelle 12.

 $t = 16^\circ \text{C.}$

λ in μ	A in Proz.	λ in μ	A in Proz.	λ in μ	A in Proz.
1,96	0,3	2,94	3,9	4,26*	37,8
2,12*	0,3	3,07*	1,5	4,29*	40,4
2,28	0,03	3,21	-0,2	4,33	43,2
2,40*	1,5	3,41*	-0,1	4,36*	41,2
2,48	4,4	3,53	-0,3	4,41*	28,1
2,62	10,4	3,66*	-0,1	4,45	21,6
2,68	11,1	3,82	-0,6	4,51*	15,2
2,75	11,0	4,04	5,6	4,59*	9,9
2,81	9,2	4,13*	13,4	4,69	1,1
2,87*	6,9	4,21	23,8		

Außer den Beobachtungspunkten enthalten die Tabellen noch Zwischenpunkte, für welche die zur Berechnung erforderlichen Größen den Gefäßkurven entnommen wurden. Die betreffenden Wellenlängenangaben sind mit einem Stern versehen.

In den Tab. 13—16 für die höheren Temperaturen enthält die zweite Kolumne die der Meßtemperatur entsprechende Durchlässigkeit der vorderen Platte¹⁾ zur Veranschaulichung der zu erwartenden Genauigkeit. Mit A und E sind Absorption und Emission der Kohlensäureschicht bezeichnet, wie sie sich aus den Messungen ergeben, mit E_s die der Temperatur entsprechende Emission des schwarzen Körper. Von den übrigen aufgeführten Größen wird weiter unten die Rede sein.

1) Vgl. p. 432 ff.

Tabelle 13.

 $t = 435^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	d_e in Proz.	A in Proz.	E in Skt.	E_s in Skt.	$\frac{E}{A}$	Aber. in Proz.
1,94	78	0,1	0,0	—	—	—
2,26	78	1,1	0,6	—	—	—
2,46	77	3,6	1,3	—	—	—
2,60	76	10,3	2,6	20	25,2	13,0
2,66	76	12,8	3,0	21	23,5	14,4
2,69*	76	13,4	3,1	21	22,8	14,5
2,73	76	13,9	2,9	22	20,4	12,9
2,76*	76	14,2	2,7	22	18,7	12,0
2,79	76	14,0	2,5	22	18,0	11,5
2,92	76	7,0	2,1	24	29,5	9,3
3,20	78	0,2	0,8	—	—	—
3,52	75	-0,4	0,5	—	—	—
3,81	67	-0,4	0,3	—	—	—
3,90	64	0,0	0,8	—	—	—
4,03	59	2,43	1,4	—	—	—
4,16	52	14,0	4,6	—	—	—
4,20	50	26,3	5,9	22	22,3	26,7
4,32	43	55,7	10,4	22	18,7	47,4
4,35*	41	54,0	10,8	22	20,1	49,1
4,40*	38	50,4	11,8	24	23,5	49,2
4,44	36	45,8	10,1	24	22,1	42,2
4,56	28	32,5	7,9	24	24,4	33,1
4,68	22	10,8	3,2	—	—	—

Tabelle 14.

 $t = 644^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	d_e in Proz.	A in Proz.	E in Skt.	E_s in Skt.	$\frac{E}{A}$	Aber. in Proz.
1,94	77	0,2 †	0,6	—	—	—
2,26	77	1,2 †	1,4	—	—	—
2,46	75	3,8 †	10,7	—	—	—
2,60	74	10,1 †	16,7	110	165	15,1
2,66	74	13,4 †	17,3	109	129	15,9
2,73	74	15,1 †	18,5	108	123	17,2
2,79	74	15,4 †	17,7	108	115	16,4
2,92	74	8,8 †	12,6	108	143	11,7
3,20	77	0,1 †	1,2	—	—	—

Tabelle 14 (Fortsetzung).

λ in μ	d_v in Proz.	A in Proz.	E in Skt.	E_s in Skt.	$\frac{E}{A}$	$A_{\text{ber.}}$ in Proz.
3,52	73	-0,4	-0,3	—	—	—
3,81	61	-1,0	0,3	—	—	—
3,90	58	0,7	1,1	—	—	—
4,03	52	4,5	6,3	—	—	—
4,16	45	23,3	20,9	—	—	—
4,20	43	33,2	26,0	65	78,3	40,0
4,32	36	52,1	38,7	61	74,4	63,5
4,35*	34	54,1	41,9	62	77,5	67,7
4,40*	31	49,1	41,0	64	83,5	64,1
4,44	29	46,5	35,6	64	76,4	55,6
4,56	22	32,0	28,4	62	88,9	45,8
4,68	16	11,5	10,8	—	—	—

Tabelle 15.

 $t = 778^\circ \text{C.}$

λ in μ	d_v in Proz.	A in Proz.	E in Skt.	E_s in Skt.	$\frac{E}{A}$	$A_{\text{ber.}}$ in Proz.
1,96	77	0,3 †	1,5	—	—	—
2,28	76	1,2 †	2,9	—	—	—
2,48	74	4,8 †	20,7	—	—	—
2,62	73	10,9 †	36,4	236	333	15,4
2,68	73	14,4 †	42,5	231	297	18,4
2,75	73	15,8 †	44,4	229	281	19,4
2,79*	73	16,1 †	43,7	229	271	19,1
2,81	73	16,1 †	42,9	228	266	18,8
2,94	74	8,9 †	31,5	227	354	13,9
3,21	75	0,0 †	3,1	—	—	—
3,53	71	-0,4 †	-0,4	—	—	—
3,82	57	-0,8	-3,2	—	—	—
3,91	52	0,5	-3,4	—	—	—
4,04	46	3,0	-6,3	—	—	—
4,17	40	15,5	26,7	—	—	—
4,21	38	24,0	36,2	107	151	33,8
4,33	31	50,0	64,2	102	129	62,9
4,40*	27	54,0	71,4	104	132	68,7
4,45	24	52,0	74,1	104	143	71,3
4,57	17	39,5	63,7	101	161	63,0
4,69	12	18,2	25,6	—	—	—

Tabelle 16.

 $t = 900^{\circ} \text{C.}$

λ in μ	d_e in Proz.	A in Proz.	E in Skt.	E_s in Skt.	$\frac{E}{A}$	$A_{\text{ber.}}$ in Proz.
1,94	77	0,5	2,2	—	—	—
2,26	76	0,8	5,0	—	—	—
2,46	73	4,6	31,5	—	—	—
2,60	72	9,5	54,0	—	—	—
2,66	72	13,9	68,3	403	491	17,0
2,73	72	16,0	69,8	391	436	17,9
2,79	72	16,5	68,4	386	415	17,7
2,92	73	12,0	47,5	378	395	12,6
3,20	74	0,0	8,2	—	—	—
3,52	67	-0,4	-2,1	—	—	—
3,81	52	-0,8	-4,8	—	—	—
3,90	48	0,0	-3,1	—	—	—
4,03	42	2,5	9,8	—	—	—
4,16	35	17,5	42,6	—	—	—
4,20	34	25,4	53,7	153	152	35,1
4,32	27	45,7	80,0	142	175	56,3
4,35*	25	50,1	87,5	143	175	61,2
4,40*	23	51,8	103	146	193	68,5
4,44	20	48,0	94,6	147	198	69,7
4,56	15	35,0	69,0	148	197	64,0
4,68	10	16,4	36,7	—	—	—

Nur in einem Falle war eine Korrektur der Emissionswerte wegen abweichenden CO_2 -Gehaltes der Zimmerluft nötig, und zwar mußten die bei 435°C. im Gebiete der zweiten Bande gefundenen Werte um etwa 8 Proz. erniedrigt werden. In der Tabelle sind die so korrigierten Größen angegeben. Sonst betrugen die Korrekturen im Höchsfalle 0,6 Proz. für die erste, 1,6 Proz. für die zweite Bande und lagen somit innerhalb der Fehlergrenze.

Fig. 8 zeigt die Absorptionskurven der Kohlensäure für Zimmertemperatur sowie für 435° und 900° C. Wie diese Kurven zeigen, *wächst* bei Temperatursteigerung auf 435° C. die Absorption in den *Maximis* beider Banden, im Einklang mit den Messungen von E. v. Bahr, welche kürzlich den Einfluß einer Temperaturerhöhung um 170° auf die Absorptionsbanden verschiedener Gase, darunter der Kohlensäure, untersucht hat.¹⁾ Ferner ist die zuerst von F. Paschen²⁾ beobachtete *Verschiebung* der Banden nach der Seite der langen Wellen zu bemerken, indem die Absorption vorwiegend auf der langwelligen Seite der Banden zunimmt.

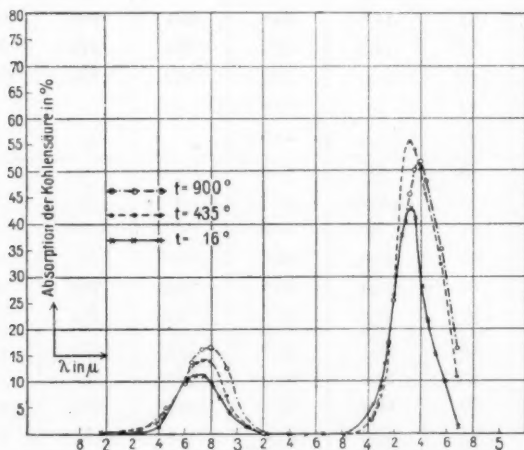


Fig. 8.

Bei weiterer Temperatursteigerung bis auf 900° C. zeigt die erste Bande entsprechendes Verhalten wie vorher, in der zweiten nimmt dagegen die maximale Absorption von etwa 800° an scheinbar wieder etwas ab. Dies rührt jedoch nach meiner Ansicht daher, daß infolge der rasch wachsenden Un-

1) E. v. Bahr, l. c.

2) F. Paschen, l. c.

durchlässigkeit der Quarzplatten die Methode hier in quantitativer Hinsicht versagt.

Von der erwähnten einseitigen Intensitätszunahme in den Banden ist eine eigentliche Verbreiterung derselben, wie sie E. v. Bahr festgestellt hat, wohl zu unterscheiden. Eine

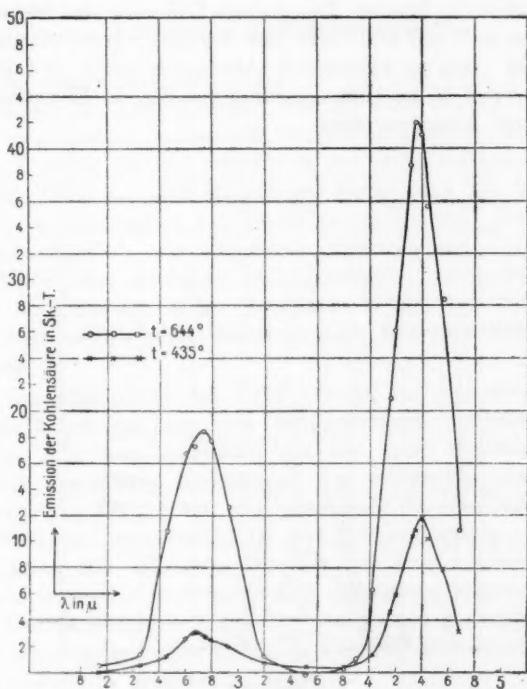


Fig. 9.

solche zeigt sich zwar an meinen Kurven nur auf der kurzwelligen Seite der ersten Bande angedeutet, doch ist das Auftreten einer geringen Verbreiterung bei der hier angewandten Methode und bei der notwendigen ziemlich großen Breite des Spektrometerspaltes (1 mm) nicht mit völliger Sicherheit zu erkennen. Als festgestellt darf aber jedenfalls gelten, daß die

Verbreiterung bis zu einer Temperatur von 900° nicht sehr erheblich sein kann.

Wie schon erwähnt, wurden im Gebiete der ersten Bande die Absorptionswerte für die Temperaturen 644° und 778°C . durch graphische Interpolation bestimmt, um die bei diesen Temperaturen erhaltenen Emissionskurven für die Berechnung heranziehen zu können. Die geringe Änderung der Absorption zwischen 435° und 900° läßt dies Verfahren gerechtfertigt erscheinen. Die so bestimmten Absorptionswerte sind in den Tab. 14 und 15 zur Unterscheidung von den direkt gemessenen mit einem Kreuz versehen.

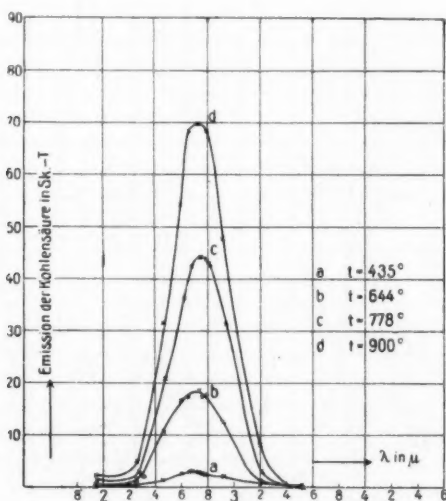


Fig. 10.

Die Emissionskurven sind in den Fig. 9 und 10 dargestellt, und zwar zeigt Fig. 9 die ganzen Kurven für 435° und 644°C ., Fig. 10 das Gebiet der ersten Bande für sämtliche Temperaturen. In allen Fällen ergibt sich ein ausgesprochen selektives Spektrum, das charakteristische Bandenspektrum der Kohlensäure. Außerhalb der Banden findet keinerlei Emission statt.

Bei hohen Temperaturen ist die quantitative Messung in der zweiten Bande auch hier sehr unsicher. Bei 778° und 900° C. ergeben sich offenbar viel zu kleine Werte für die Emission dieser Bande, wie ein Vergleich mit denjenigen der ersten Bande lehrt (vgl. Tabb. 15 und 16).

3. Anwendung der Strahlungsgesetze.

Es bleibt nun noch übrig, an der Hand der Versuchsergebnisse die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes auf das gefundene Bandenspektrum der Kohlensäure zu prüfen. Diese Prüfung ist auf mehrfache Art durchgeführt worden, um den Grad der sich ergebenden Annäherung von verschiedenen Gesichtspunkten aus beurteilen zu können. Dabei sind selbstverständlich nur diejenigen Spektralgebiete ins Auge zu fassen, wo Emission und Absorption nicht zu kleine und einigermäßen sicher meßbare Werte besitzen. Aus letzterem Grunde sind Gebiete steilen Kurvenanstieges nicht günstig.

Zunächst ist in den Tabb. 13—16 für eine Anzahl von Wellenlängen das aus den Beobachtungen ermittelte Verhältnis E/A zum Vergleiche mit der unter denselben Umständen gemessenen Emission E_s des schwarzen Körpers angeführt. In Fig. 11 ist eine graphische Darstellung für die Wellenlängen zwischen $2,73\mu$ und $2,79\mu$ gegeben. Die Isochromaten des schwarzen Körpers für diese beiden Wellenlängen laufen bis 900° fast völlig zusammen, und somit kann die eine ausgezogene Kurve für den ganzen genannten Spektralbereich gelten. Die in diesem Bereiche gefundenen Größen E/A liefern die gestrichelte Kurve.

Des weiteren ist in den Tabellen als $A_{\text{ber.}}$ die aus E und E_s auf Grund des Kirchhoffschen Gesetzes berechnete Absorption der beobachteten gegenübergestellt.

Endlich wurde für eine Anzahl von Wellenlängen in der Gegend beider CO_2 -Maxima aus Emission und Absorption die Temperatur des Gases berechnet, indem die Größen E/A in die betreffenden Isochromaten des schwarzen Körpers eingepaßt wurden. Die so erhaltenen Temperaturwerte sind in

Tab. 17 zusammengestellt. Am Kopf der Kolumne steht jedesmal die thermoelektrisch bestimmte Temperatur. Wie schon

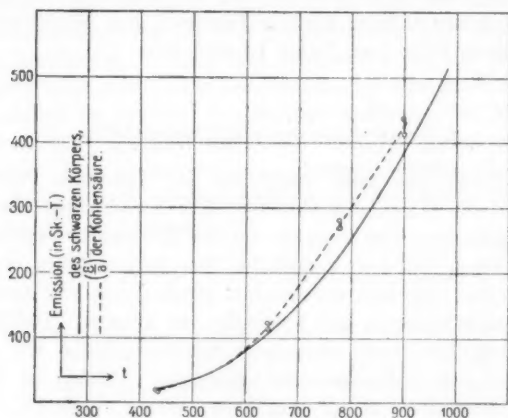


Fig. 11.

mehrfach hervorgehoben, sind die Messungen in der zweiten Bande bei höheren Temperaturen infolge der dort zu geringen

Tabelle 17.

λ in μ	$t = 435^\circ$	$t = 644^\circ$	$t = 778^\circ$	$t = 900^\circ$
2,66	453 ^o	670 ^o	—	945 ^o
2,68	—	—	835 ^o	—
2,73	425	660	—	925
2,75	—	—	820	—
2,79	410	652	816	917
2,81	—	—	815	—
4,32	405	690	—	985
4,33	—	—	860	—
4,35	420	700	—	980
4,40	430	715	860	1020

Durchlässigkeit des Gefäßes für diese quantitative Prüfung nicht geeignet und ist hier keine gute Übereinstimmung der

zum Vergleich gestellten Werte zu erwarten. Berücksichtigt man dies, so dürfte aus dem Vergleiche mit großer Wahrscheinlichkeit hervorgehen, daß das Kirchhoffsche Gesetz für die hier betrachtete Strahlung quantitativ gültig ist.

Die meisten Fehlerquellen, insbesondere diejenigen, welche in der Anwendung des geschlossenen Gefäßes begründet liegen, wurden bereits eingehend erörtert. Hier sind nur noch zwei weitere zu besprechen.

Die erste hat ihre Ursache in dem Umstande, daß die in der Zimmerluft enthaltene Kohlensäure die Strahlung der kontinuierlich emittierenden Quellen einerseits und der heißen Kohlensäure andererseits in verschiedenem Maße schwächt, sei es infolge einer Linienstruktur der CO_2 -Banden oder infolge ungenügender Dispersion. In der mehrfach erwähnten früheren Arbeit habe ich unter Annahme einer Linienstruktur gezeigt, daß der genannte Fehler fortfällt, wenn bei den Absorptionsmessungen die von dem heißen Gase absorbierte Strahlung der Nernstlampe durch die Emission des Gases gerade wieder gedeckt wird. Dies ist hier nur bei 900°C. nahezu der Fall. Wie jedoch in jener Arbeit mitgeteilte Versuche dartun, ist diese Fehlerquelle überhaupt von geringer Bedeutung, in dem hier vorliegenden Falle um so mehr, als der Kohlensäuregehalt der Luft möglichst niedrig gehalten wurde. Ferner muß noch einiges über die Temperatur der Gasmasse gesagt werden. Es ist natürlich auch mit der hier benutzten Anordnung nicht wohl möglich, eine vollkommen gleichmäßige Temperatur im Innern des Gefäßes herzustellen, da die Erhitzung von der Mantelfläche desselben her geschieht, während die Endflächen frei im Innern des Ofens stehen. Um einigen Anhalt in bezug auf die Größe der Temperaturunterschiede zu gewinnen, wurde am Schlusse der Versuche das in das Gefäß hineinragende Thermoelement bei 400° , 600° und 900° schrittweise von einem Ende des Gefäßes bis zum andern verschoben. Da die hintere Platte schon entfernt war¹⁾, so mußte an ihrer Stelle eine Glimmerscheibe aufgekittet werden. Im übrigen wurden nach Möglichkeit die bei den eigentlichen Messungen herrschenden Verhältnisse wiederhergestellt. Die

1) Vgl. oben p. 432.

Temperatur ergab sich in allen Fällen vom vorderen Ende bis zur Mitte des Gefäßes innerhalb weniger Grade konstant, von da bis zum Hinterende nahm sie allmählich um 20—25° ab. Dies läßt sich daraus erklären, daß im hinteren Teile des Ofens die Diaphragmen mit Rücksicht auf den Strahlenkegel des Spektrometers weit größere Öffnungen haben mußten. Außerdem mag dabei der Ersatz der Quarzplatte durch die dünnere Glimmerplatte von Einfluß gewesen sein. Diese Messungen wurden freilich in der Nähe der Gefäßwand vorgenommen, wo sich auch bei den eigentlichen Messungen das Thermoelement befand. In der Achse des Gefäßes ist wahrscheinlich der Abfall der Temperatur etwas größer gewesen. Es erscheint mir jedoch völlig ausgeschlossen, daß derartig geringe Temperaturdifferenzen mit der Emission in irgend einem ursächlichen Zusammenhange stehen, und es dürfte somit einwandfrei festgestellt worden sein, daß die Bandenemission der Kohlensäure in diesem Falle ihre Ursache lediglich in der Temperaturerhöhung des Gases hat.

Resultate.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, noch einmal kurz zusammengefaßt, die folgenden:

Kohlensäure zeigt auch bei homogener Erhitzung in Emission und Absorption das aus den Untersuchungen von Paschen bekannte Bandenspektrum. Damit ist bewiesen, daß Gase infolge bloßer Temperaturerhöhung ein diskontinuierliches Spektrum aussenden können.

Bei gleichbleibendem Drucke wächst auch in diesem Falle die Absorption in den Banden mit zunehmender Temperatur und zwar vorwiegend auf der langwelligen Seite der Banden. Die eigentliche Verbreiterung der letzteren ist dabei jedenfalls nicht sehr erheblich.

Aus den Versuchen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Kirchhoffsche Gesetz für die Strahlung homogen erhitzter Kohlensäure quantitativ gültig ist.

Versteht man ohne Rücksicht auf den Strahlungsvorgang selbst unter „reiner Temperaturstrahlung“ diejenige, welche allein durch Temperaturerhöhung hervorgerufen wird; so ist

der hier gefundenen diskontinuierlichen Emission der Charakter einer solchen Strahlung zuzusprechen.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Dieterici, welcher mir in reichlichem Maße die Hilfsmittel des hiesigen Institutes zur Verfügung stellte, sowie Hrn. Prof. König in Gießen für die freundliche Überlassung verschiedener wichtiger Apparate meinen wärmsten Dank zu sagen.

Kiel, Physik. Institut der. Universität.

(Eingegangen 26. Juni 1913.)

6. Induktion von schwingenden Zylindern; von Johann Kern.

(Auszug aus der Züricher Inaugural-Dissertation.)

Einleitung.

Läßt man aus leitenden Materialien bestehende Körper in einem homogenen Magnetfelde Schwingungen um eine zur Richtung des Feldes senkrechte Achse ausführen, so werden in ihnen Ströme induziert, die eine Wärmeentwicklung und damit eine Dämpfung der schwingenden Bewegung zur Folge haben. Kennt man diese Dämpfung, so läßt sich aus ihrer Größe, wenn das Feld zur Zeit $t = 0$ und einige andere leicht zu messende Konstanten bekannt sind, die Leitfähigkeit bestimmen. Einige zu dem Problem der Leitfähigkeitsbestimmung aus Dämpfungsbeobachtungen gehörige Rechnungen möchte ich hier mitteilen. Natürlich ist eine rechnerische Behandlung nur dann ausführbar, wenn man sich auf geometrisch einfache Körper beschränkt. Für die Kugel wurde die Frage von H. Hertz ¹⁾ gelöst, doch ist die Kugelform für eine praktische Verwertung der Methode weniger geeignet, als z. B. die Zylinderform, die mir zudem durch meine Versuchsbedingungen vorgeschrieben war. Ich habe daher in folgendem die Berechnung für den theoretisch weniger einfachen Fall des Zylinders ausgeführt.

Eine exakte Lösung des Systems der hier auftretenden Differentialgleichungen wäre wohl kaum möglich, doch führt ein Annäherungsverfahren vollständig zum Ziele. Dasselbe besteht in folgendem:

Wir nehmen in erster Näherung das Magnetfeld, in dem der Zylinder schwingt (Feldstärke = \mathfrak{H}_1) als konstant an und berechnen aus ihm ein erstes zur Strömung gehöriges Feld \mathfrak{E}_1 . Nun berechnen wir aus diesem Felde ein neues magnetisches Feld \mathfrak{H}_1' und erhalten, indem wir zu \mathfrak{H}_1 das Feld \mathfrak{H}_1' super-

1) H. Hertz, Ges. Werke 1.

ponieren, ein Feld \mathfrak{S}_2 . Aus diesem berechnen wir ein neues \mathfrak{E}_2 usf. Dieses Verfahren läßt sich bis zu einem beliebigen Grade der Genauigkeit fortsetzen, doch wachsen die mathematischen Schwierigkeiten mit jeder Näherung um ein beträchtliches. In unserem Falle haben wir uns auf die erste Näherung beschränkt, die für alle praktischen Zwecke vollkommen ausreicht. Die Berechtigung dazu gibt uns die Beobachtung, welche ergab, daß die Bewegung als eine gedämpfte Schwingung verläuft, wie sie bekanntlich durch eine Differentialgleichung der Form $\ddot{y} + A\dot{y} + By = 0$ dargestellt werden kann. Wir werden im folgenden Paragraphen sehen, daß diese Annahme implizite die Beschränkung auf die erste Näherung enthält.

§ 1. Problemstellung (Annahmen und Bezeichnungen).

Wir benutzen Zylinderkoordinaten r, ϑ, z . Der Zylinder habe den Radius a , die Höhe $2h$ und bestehe aus einem Material von der Dichte δ und der Leitfähigkeit σ . Er sei an einem elastischen Faden, dessen Torsionskonstante wir mit F bezeichnen, axial aufgehängt und führe Schwingungen um die Z -Achse aus. Sein Trägheitsmoment $\Theta = \delta \cdot \pi a^4 h$.

\mathfrak{S} sei homogen und habe die Richtung der X -Achse.

Die im Zylinder entstehende Joulesche Wärme wollen wir mit W bezeichnen, die ohne Feld vorhandene Luftdämpfungskonstante mit $D_L = \varrho/2 \Theta$.

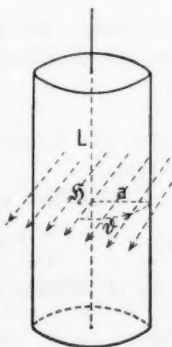


Fig. 1.

Die Überlegungen stützen sich auf die Hertzschen Gleichungen, welche (unter Berücksichtigung der Annahme ϵ und $\mu = 1$) lauten:

$$(1) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial t} + \text{rot} \left[\mathfrak{S} \frac{\mathbf{v}}{c} \right] = -\text{rot} \mathfrak{E}.$$

$$(2) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \cdot \text{div} \mathfrak{E} + \frac{1}{c} \text{rot} [\mathfrak{E} \mathbf{v}] + \frac{1}{c} \sigma \mathfrak{E} = \text{rot} \mathfrak{S},$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, \mathbf{v} die Geschwindigkeit eines

materiellen Punktes bedeutet; in den Gleichungen sind rationale Lorentz-Heaviside¹⁾ Einheiten benutzt.

Die Glieder

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$$

sind wegen des quasistationären Charakters des Vorganges verschwindend klein; $1/c \operatorname{rot} [\mathfrak{E} \mathfrak{v}]$ ist von derselben Größenordnung²⁾; wir können daher diese Glieder vernachlässigen. Schließlich ist $\mathfrak{v} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$, weil wir die Abwesenheit wahrer Ladungen voraussetzen wollen.

Die Gleichungen des Problems sind nunmehr:

$$(3) \quad \operatorname{rot} \left[\mathfrak{H} \frac{\mathfrak{v}}{c} \right] = - \operatorname{rot} \mathfrak{E},$$

$$(4) \quad \frac{1}{c} \sigma \mathfrak{E} = \operatorname{rot} \mathfrak{H},$$

$$(5) \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0,$$

$$(6) \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0.$$

Haben wir aus diesen Gleichungen \mathfrak{E} berechnet, so gibt uns die Gleichung

$$(7) \quad W = \iiint \sigma \mathfrak{E}^2 dv$$

(über das Volumen des Zylinders integriert) die Joulesche Wärme.

Schließlich gibt uns der Energiesatz³⁾:

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \left(\Theta \frac{\dot{\varphi}^2}{2} \right) + \frac{d}{dt} \left(F \frac{\varphi^2}{2} \right) + \varrho \dot{\varphi}^2 + W = 0$$

oder in anderer Form:

$$(9) \quad \dot{\varphi} + \frac{\varrho}{\Theta} \dot{\varphi} + \frac{W}{\Theta} \frac{1}{\varphi} + \frac{F}{\Theta} \varphi = 0$$

die Gleichung der Bewegung des Zylinders.

In diese Gleichung tritt W als eine Funktion von $\dot{\varphi}$ ein, die erst dann bekannt wäre, wenn wir das gesamte vorliegende

1) Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften V, 13 (7).

2) Übrigens ist dieses Glied gemäß der Lorentzschen Theorie tatsächlich durch $1/c [\mathfrak{H} \mathfrak{v}]$ zu ersetzen und \mathfrak{H} ist wegen $\varepsilon = 1$ gleich 0.

3) Das Glied, das die magnetische Energie enthält, ist als verschwindend klein gegenüber $d/dt(\Theta \dot{\varphi}^2/2)$ vernachlässigt.

System simultaner Differentialgleichungen gelöst hätten, was besonders dadurch erschwert würde, daß \mathfrak{S} in (3) als unbekannte Funktion anzusetzen ist. Deshalb setzen wir im Sinne des in der Einleitung auseinandergesetzten Näherungsverfahrens $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_1$, d. i. gleich dem Werte des Feldes zur Zeit $t = 0$.¹⁾ Dann können wir aus (3) \mathfrak{E} finden, und zwar wird es sich als proportional w ($\dot{\varphi} = w$) ergeben; dadurch wird $W \sim Q w^2$ und (9) geht in eine Gleichung der Form $\ddot{y} + A\dot{y} + By = 0$ über. Die Konstante Q hängt von σ , \mathfrak{S} und den Dimensionen des Körpers ab. *Ihre Berechnung ist der Zweck unserer Darstellung.*

In erster Näherung lauten nunmehr die Gleichungen des Problems:

$$(10) \quad \text{rot} \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right] = -\text{rot} \mathfrak{E},$$

$$(11) \quad \text{div} \mathfrak{E} = 0,$$

$$(12) \quad \text{div} \mathfrak{S} = 0,$$

$$(13) \quad W = \iiint \sigma \mathfrak{E}^2 dv = Q w^2,$$

$$(14) \quad \ddot{\varphi} + \frac{e + Q}{\Theta} \dot{\varphi} + \frac{E}{\Theta} \varphi = 0.$$

Aus (10) ergibt sich:

$$\text{rot} \left\{ \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right] + \mathfrak{E} \right\} = 0,$$

daher:

$$(15) \quad \mathfrak{E} = - \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right] - \text{grad } V,$$

worin V ein skalares Potential bedeutet.

Wir können diesen so gewonnenen Ausdruck für \mathfrak{E} dahin interpretieren, daß zur „eingepprägten elektrischen Kraft“ \mathfrak{E} , die vorhanden wäre, wenn die rotierende leitende Masse unendliche Ausdehnung hätte, eine durch die Größe und Gestalt des Körpers „aufgezwungene Kraft“ \mathfrak{E}' hinzutritt, die aus einem Potential ableitbar ist.

Im Außenraume ist $v = 0$ und $\text{div} \mathfrak{E}_a = 0$, also genügt $V = V_a$ dort der Laplaceschen Gleichung: $\Delta V = 0$,

1) Der verwendete Index bezieht sich auf den Grad der Näherung, in Zukunft werden wir einfach \mathfrak{S} schreiben und darunter das in erster Näherung als homogen und zeitlich konstant angenommene Feld verstehen.

Im Innenraume ist wegen (4) zunächst $\operatorname{div} \mathfrak{E}_z = 0$, daher

$$\Delta V = -\operatorname{div} \left[\mathfrak{H} \frac{v}{c} \right].$$

Nun ist:

$$\operatorname{div} \left[\mathfrak{H} \frac{v}{c} \right] = \left(\frac{v}{c} \cdot \operatorname{rot} \mathfrak{H} \right) = \left(\mathfrak{H} \operatorname{rot} \frac{v}{c} \right).$$

Da aber wegen der Konstanz von \mathfrak{H} , $\operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0$ ist, und da \mathfrak{H} auf $\operatorname{rot} v/c$ senkrecht steht, also $\left(\mathfrak{H} \operatorname{rot} \frac{v}{c} \right) = 0$ ist, verschwindet auch hier das rechte Glied, so daß also V im ganzen Raume der Gleichung:

$$\Delta V = 0$$

genügt.

Grenzbedingungen.

Aus (4) folgt für einen Übergang aus einem Medium 1 in ein Medium 2

$$i_{n_1} + i_{n_2} = \sigma_i \mathfrak{E}_{n_1} + \sigma_a \mathfrak{E}_{n_2} = 0,$$

wenn wir mit n die Normale zur Grenzfläche bezeichnen; daher wegen $\sigma_a = 0$:

$$\mathfrak{E}_{n_1} = 0$$

oder

$$\operatorname{grad}_n V = - \left[\mathfrak{H} \frac{v}{c} \right]_n.$$

Hierzu ergibt sich noch aus (3) als zweite Grenzbedingung:

$$V_i = V_a.$$

V hat also die Gleichung:

$$(16) \quad \Delta V = 0$$

mit den Grenzbedingungen:

$$(17) \quad \operatorname{grad}_n V = - \left[\mathfrak{H} \frac{v}{c} \right]_n.$$

$$(18) \quad V_i = V_a$$

zu erfüllen. Diese Bedingungen gelten übrigens, wie aus der Art ihrer Ableitung hervorgeht, ganz allgemein.

§ 2. Lösung für das Potential des Zylinders.

Die Gleichung $\Delta V = 0$ in Zylinderkoordinaten ist:

$$(19) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0.$$

Gleichung (17) liefert und zwei Grenzbedingungen, und zwar zunächst an der Mantelfläche des Zylinders:

$$\left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_n = \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_r = 0,$$

daher

$$(20) \quad \frac{\partial V}{\partial r}_{(r=a)} = 0.$$

An der oberen und unteren Grenzfläche des Zylinders können wir (17) auch schreiben:

$$\text{grad}_z V = - \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_z.$$

Nun ist

$$\left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_z = \frac{H w r \cos \vartheta}{c},$$

daher geht (17) über in:

$$(21) \quad \frac{\partial V}{\partial z}_{(z=\pm h)} = - \frac{H w r \cos \vartheta}{c}.$$

Die Gleichung (21) legt den Ansatz:

$$V = \varphi(r, Z) \cdot \cos \vartheta$$

nahe, durch den ϑ eliminiert wird und das Problem sich auf die Bestimmung einer Funktion $\varphi(r, z)$ reduziert, die der Gleichung

$$(22) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \varphi + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0$$

mit den Grenzbedingungen:

$$(23) \quad \varphi_i = \varphi_a,$$

$$(24) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r}_{(r=a)} = 0,$$

$$(24) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z}_{(z=\pm h)} = - \frac{H w r}{c}$$

genügen muß.

Für φ machen wir in üblicher Weise den Ansatz:

$$\varphi = R(r) \cdot Z(z),$$

wo R nur Funktion von r , und Z nur Funktion von z ist und

erhalten als Lösung für das Potential φ im Innern des Zylinders (den Index lassen wir von jetzt an weg) unter Rücksicht darauf, daß $\partial \varphi / \partial z$ für $Z = \pm h$ seinen Wert nicht ändern darf.

$$(26) \quad \varphi = A J_1(\alpha r) \sin(\alpha z)^1$$

In diesen Ausdruck für φ treten noch zwei unbestimmte Konstanten auf, die wir durch die Gleichung (24), (25) bestimmen müssen. Zunächst liefert (24):

$$J_1'(\alpha a) = 0.$$

Setzen wir $\alpha a = W$, also $\alpha = W/a$, so geht unsere Gleichung über in $J_1'(W) = 0$.

Jede Wurzel der Gleichung:

$$J_1'(W) = 0$$

befriedigt (24) und daher ist

$$\alpha = \frac{W_n}{a} \quad (n \text{ von } 1 \text{ bis } \infty).$$

Wenn wir die n^{te} Wurzel (deren ja bekanntlich unendlich viel vorhanden sind) mit W_n bezeichnen.

Dies in (26) eingesetzt ergibt:

$$(27) \quad \varphi = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right) \sin\left(W_n \frac{z}{a}\right)$$

als allgemeine Lösung für φ . In ihr sind nun noch die A_n so zu bestimmen, daß auch (25) befriedigt wird.

Wir schreiben (25) in der Form

$$(28) \quad \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \frac{W_n}{a} J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right) \cos\left(W_n \frac{h}{a}\right) = -\frac{\alpha H w}{c} \frac{r}{a}.$$

1) Hierin bedeutet $J_1(\alpha r)$ die Besselsche Funktion erster Ordnung des Arguments (αr) , die durch die Differentialgleichung

$$y'' + \frac{1}{r} y' + \left(\alpha^2 - \frac{1}{r^2}\right) y = 0$$

definiert ist. Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln p. 166. Leipzig, Teubner. 1913.

Nun läßt sich aber $r/a = x$ in einer Reihe nach $J_1(W_n x)$ entwickeln, da die Funktionen $\sqrt{x} J_1(W_n x)$ ein orthogonales Funktionensystem bilden.¹⁾

Schreiben wir dieselbe:

$$(29) \quad \frac{r}{a} = \sum_1^{\infty} a_n J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right).$$

so soll nach (26)

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{W_n}{a} J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right) \mathfrak{Eo}\left[W_n \frac{h}{a}\right] = -\frac{a H w}{c} \sum_1^{\infty} a_n J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right)$$

für jeden beliebigen Wert von $r \leq a$ erfüllt sein. Also haben wir A_n zu bestimmen durch die Formel:

$$(30) \quad A_n = -\frac{\alpha^2 H w}{c} \frac{1}{W_n \mathfrak{Eo}\left(W_n \frac{h}{a}\right)} \cdot a_n.$$

Durch Multiplikation der Reihe (27) mit $\frac{r}{a} J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right)$ und

1) Der Beweis ist ganz analog dem in Riemann-Weber: Die partiellen Differentialgleichungen der Physik I § 83 für J_0 gegeben.

Setzt man nämlich

$$J_1(W_n x) = J_n^- = X^{-1/2} Z_n^-,$$

so erhält man durch Einsetzen dieses Ausdruckes in die Differentialgleichung für J_n^- die Gleichung:

$$Z_n^- + \left(W_n^2 - \frac{3}{4} \frac{1}{x^2}\right) Z_n^- = 0$$

und ebenso:

$$Z_m^- + \left(W_m^2 - \frac{3}{4} \frac{1}{r^2}\right) Z_m^- = 0.$$

Multiplikation der ersten Gleichung mit Z_m^- der zweiten mit Z_n^- ergibt:

$$Z_m^- Z_n^- - Z_m^- Z_n^- = (W_n^2 - W_m^2) Z_m^- Z_n^-$$

und hieraus durch Integration beider Seiten:

$$[Z_m^- Z_n^- - Z_m^- Z_n^-]_0^1 = (W_n^2 - W_m^2) \int_0^1 Z_m^- Z_n^- dx.$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist an beiden Grenzen = 0, womit die Orthogonalität des Funktionensystems $\sqrt{x} J_1(W_n x)$ bewiesen ist.

Integration über x zwischen 0 und a verschwinden in bekannter Weise alle a_n ($m \neq n$) und es ergibt sich:

$$a_n = \frac{\int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx}{\int_0^1 x J_1^2(W_n x) dx}.$$

Die Integrale sind auswertbar¹⁾ und ergeben für a_n :

$$a_n = \frac{2}{(W_n^2 - 1) J_1(W_n)}$$

und damit nach (28):

$$(31) \quad \begin{cases} A_n = -\frac{2 a^2 H w}{e} \frac{1}{\operatorname{Erf}\left(W_n \frac{h}{a}\right)} \frac{1}{W_n (W_n^2 - 1) J_1(W_n)} \\ = A_n = -\frac{2 a^2 H w}{e} \frac{1}{\operatorname{Erf}\left(W_n \frac{h}{a}\right)} B_n. \end{cases}$$

1) Die Formel

$$J_1 = J_0 - \frac{1}{x} J_1$$

(vgl. E. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, p. 165, 11) ergibt für $J_1'(W_n) = 0$ die Beziehung

$$J_0(W_n) = \frac{1}{W_n} J_1(W_n).$$

Ebenso ergibt

$$J_0(W_n) + J_2(W_n) = \frac{2}{W_n} J_1(W_n)$$

(E. Jahnke-Emde p. 165, 10) die Beziehung

$$J_2 = \frac{1}{W_n} J_1 = J_0.$$

Mittels dieser Beziehungen erhält man (E. Jahnke-Emde p. 165, 12):

$$\int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx = \frac{J_1(W_n)}{W_n^2},$$

$$\int_0^1 x J_1^2(W_n x) dx = \frac{J_1^2(W_n) (W_n^2 - 1)}{2 W_n^2}.$$

mit der Abkürzung

$$(32) \quad B_n = \frac{1}{W_n (W_n^2 - 1) J_1(W_n)}.$$

Demnach ist schließlich:

$$(33) \quad V = - \frac{2 a^2 H w}{c} \cos \vartheta \sum_1^{\infty} B_n J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) \frac{\sin \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)}.$$

Aus dieser Darstellung für V ergeben sich nach (15) für die Feldstärken die Formeln:

$$(34) \quad \mathcal{E}_r = \frac{2 a H w}{c} \cos \vartheta \sum_1^{\infty} B_n W_n J_1' \left(W_n \frac{r}{a} \right) \frac{\sin \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)},$$

$$(35) \quad \mathcal{E}_\phi = - \frac{2 a H w}{c} \sin \vartheta \sum_1^{\infty} B_n W_n \frac{J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right)}{W_n \frac{r}{a}} \frac{\sin \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)},$$

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E}_z &= - \frac{H w r \cos \vartheta}{c} \\ &+ \frac{2 a H w \cos \vartheta}{c} \sum_1^{\infty} B_n W_n J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) \frac{\cos \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)}, \end{aligned} \right.$$

wenn man berücksichtigt, daß

$$\left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_r = 0, \quad \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_\phi = 0, \quad \left[\mathfrak{S} \frac{v}{c} \right]_z = \frac{H w r \cos \vartheta}{c}$$

ist.

§ 3. Berechnung der Jouleschen Wärme und der Dämpfungskonstante.

Nach Formel (13) ist

$$W = \iiint \sigma \mathcal{E}^2 dv = \sigma \iiint \{ \mathcal{E}_r^2 + \mathcal{E}_\phi^2 + \mathcal{E}_z^2 \} dv.$$

Setzen wir aus (30), (31), (32) für \mathcal{E}_r , \mathcal{E}_ϕ , \mathcal{E}_z ihre Werte ein, so erhalten wir für W die Formel:

$$\begin{aligned}
 W &= \sigma \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_{-h}^h r \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dz \\
 &\left\{ \left(\frac{2 a H w}{c} \right)^2 \cos^2 \vartheta \sum_1^\infty \sum_1^\infty B_m B_n W_m W_n \right. \\
 &\quad \frac{\sin \left(W_m \frac{\lambda}{a} \right) \cdot \sin \left(W_n \frac{\lambda}{a} \right)}{\cos \left(W_m \frac{h}{a} \right) \cdot \cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)} J_r \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_r' \left(W_n \frac{r}{a} \right) \\
 &\quad + \left(\frac{2 a H w}{c} \right)^2 \sin^2 \vartheta \sum_1^\infty \sum_1^\infty B_m B_n W_m W_n \\
 &\quad \frac{\sin \left(W_m \frac{\lambda}{a} \right) \sin \left(W_n \frac{\lambda}{a} \right) J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right)}{\cos \left(W_m \frac{h}{a} \right) \cos \left(W_n \frac{h}{a} \right) \left(W_m \frac{r}{a} \right) \left(W_n \frac{r}{a} \right)} \\
 &\quad + \frac{H^2 w^2 r^2 \cos^2 \vartheta}{c^2} - \\
 &\quad - \frac{4 H^2 w^2 a}{c^2} \cos^2 \vartheta \sum_1^\infty B_n W_n \frac{\cos \left(W_n \frac{\lambda}{a} \right)}{\cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)} r J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) \\
 &\quad + \left(\frac{2 a H w}{c} \right)^2 \cos^2 \vartheta \sum_1^\infty \sum_1^\infty B_m B_n W_m W_n \\
 &\quad \frac{\cos \left(W_m \frac{\lambda}{a} \right) \cos \left(W_n \frac{\lambda}{a} \right)}{\cos \left(W_m \frac{h}{a} \right) \cos \left(W_n \frac{h}{a} \right)} J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right), \\
 &\left. \right\} \quad (37)
 \end{aligned}$$

welche sich indessen bedeutend vereinfachen läßt.

Wir behandeln zuerst die hier auftretenden Doppelsummen die wir der Reihe nach mit S_1 , S_2 , S_3 bezeichnen wollen. Nach Ausführung der Integration über ϑ heben wir den Faktor $\left(\frac{2 a H w}{c} \right)^2 \pi$ heraus und führen die Integration über r und z unter den Summenzeichen aus. Dann schreiben sich die Doppelsummen:

$$\begin{aligned}
& S_1 + S_2 + S_3 \\
= & \sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} B_m B_n W_m W_n \int_{-h}^{+h} \frac{\mathfrak{E} \sin \left(W_m \frac{z}{a} \right) \mathfrak{E} \sin \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_m \frac{h}{a} \right) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_n \frac{h}{a} \right)} dz \\
& \int_0^a \left\{ J_1' \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1' \left(W_n \frac{r}{a} \right) + J_1 \frac{\left(W_m \frac{r}{a} \left(J_1' \right) W_n \frac{r}{a} \right)}{W_m \left(\frac{r}{a} \right) W_n \left(\frac{r}{a} \right)} \right\} r \cdot dr \\
+ & \sum_1^{\infty} \sum_1^{\infty} B_m B_n W_m W_n \int_{-h}^{+h} \frac{\mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_m \frac{z}{a} \right) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_n \frac{z}{a} \right)}{\mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_m \frac{h}{a} \right) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} \left(W_n \frac{h}{a} \right)} dz \\
& \int_0^a J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) r dr.
\end{aligned}$$

Schreiben wir das erste Integral in der Form:

$$\begin{aligned}
\int_0^a r J_1' \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1' \left(W_n \frac{r}{a} \right) dr \\
= a^2 \int_0^1 \varrho J_1' (W_m \varrho) J_1' (W_n \varrho) d\varrho
\end{aligned}$$

unter Benutzung der Abkürzung $\varrho = r/a$ und integrieren partiell, so erhalten wir

$$\int_0^a = \left[\frac{a^2}{W_n} J_1 (W_n \varrho) J_1' (W_m \varrho) \cdot \varrho \right]_0^1 - \frac{a^2}{W_n} \int_0^1 J_1 (W_n \varrho) \frac{d}{d\varrho} [\varrho J_1' (W_m \varrho)].$$

Das erste Glied ist an beiden Grenzen = 0 und verschwindet daher.¹⁾ Es ist also

$$\int_0^a = - \frac{a^2}{W_n} \int_0^1 J_1 (W_n \varrho) [W_m \varrho J_1'' (W_m \varrho) + J_1' (W_m \varrho)] d\varrho.$$

Nun ist aber $J_1 (W_m \varrho)$ definiert durch die Differentialgleichung:

$$J_1'' (W_m \varrho) + \frac{1}{\varrho W_m} J_1' (W_m \varrho) + \left(1 - \frac{1}{W_m^2 \varrho^2} \right) J_1 (W_m \varrho) = 0^2)$$

1) Für $\varrho = 0$, wird $[\] = 0$, für $\varrho = 1$ wird $J_1' (W_n \varrho) = 0$.

2) Bei den hier vorkommenden Differentialquotienten ist nach dem Argument differenziert.

oder

$$W_m \varrho J_1''(W_m \varrho) + J_1'(W_m \varrho) = \frac{1}{W_m \varrho} J_1(W_m \varrho) - W_m \varrho J_1(W_m \varrho),$$

so daß wir schließlich erhalten

$$\begin{aligned} & \int_0^a r J_1' \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1' \left(W_n \frac{r}{a} \right) dr \\ &= - \int_0^a r \frac{J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right)}{\left(W_m \frac{r}{a} \right) \left(W_n \frac{r}{a} \right)} dr \\ & \quad + \frac{W_m}{W_n} \int_0^a r J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) dr. \end{aligned}$$

Setzen wir nun diese Ausdrücke in die erste Doppelsumme ein, so bleibt von dem in ihr vorkommenden Integral nur

$$\frac{W_m}{W_n} \int_0^a r J_1 \left(W_m \frac{r}{a} \right) J_1 \left(W_n \frac{r}{a} \right) dr$$

übrig und dies verschwindet wegen der Orthogonalität des Funktionssystems $\sqrt{x} J_1(W_n x)$ für $m \neq n$. Das gleiche gilt natürlich auch von dem in der zweiten Doppelsumme vorkommenden Integral und daher wird, indem wir beide Summen zusammenziehen:

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 + S_3 &= \sum_1^\infty B_n^2 W_n^2 \int_{-a}^{+h} \frac{\mathfrak{G} \mathfrak{f} \left(2 W_n \frac{x}{a} \right)}{\mathfrak{G} \mathfrak{f}^* \left(W_n \frac{h}{a} \right)} dz \int_0^a r J_1^2 \left(W_n \frac{r}{a} \right) r dr \\ &= S_1 + S_2 + S_3 = 2 a^3 \sum_1^\infty B_n^2 W_n \mathfrak{X} \mathfrak{g} \left(W_n \frac{h}{a} \right) \int_0^1 \varrho J_1^2(W_n \varrho) d. \end{aligned}$$

Führen wir die Integration aus (vgl. p. 468 Anm.) und setzen für B_n aus (31) seinen Wert ein, so ergibt sich:

$$S_1 + S_2 + S_3 = a^3 \sum_1^\infty \frac{\mathfrak{X} \mathfrak{g} \left(W_n \frac{h}{a} \right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)}.$$

Wir haben nun noch die in (37) auftretende einfache Summe zu integrieren.

Die Integration über z und r ergibt (vgl. p. 468 Anm.)

$$\begin{aligned} \iint \Sigma &= \sum_1^{\infty} B_n W_n \int_{-a}^{+h} \frac{\operatorname{Coj}\left(W_n \frac{z}{a}\right)}{\operatorname{Coj}\left(W_n \frac{h}{a}\right)} dz \int_1^a r^2 J_1\left(W_n \frac{r}{a}\right) dr \\ &= 2 a^4 \sum_1^{\infty} \frac{\operatorname{Igi}\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)}. \end{aligned}$$

Daher erhalten wir schließlich als Ausdruck für W :

$$(38) \quad W = \frac{\sigma H^2 \pi w^2}{c^3} \left[\frac{a^4 h}{2} - 4 a^5 \sum_1^{\infty} \frac{\operatorname{Igi}\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)} \right] = Q w^2.$$

Die Dämpfungskonstante D (der durch das Magnetfeld bewirkten Dämpfung) ergibt sich aus (14):

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} D = \frac{Q}{2 \Theta} &= \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\delta} \frac{H^2}{c^3} \left[1 - 8 \frac{a}{h} \sum_1^{\infty} \frac{\operatorname{Igi}\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)} \right] \\ &= \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\delta} \frac{H^2}{c^2} \cdot C\left(\frac{h}{a}\right), \end{aligned} \right.$$

worin C eine von h/a abhängige Konstante bedeutet.

§ 4. Diskussion der Formel für die Dämpfungskonstante.

Wir wollen hier zunächst die Konstante $C(h/a)$ betrachten. Es ist nach (39)

$$(40) \quad C\left(\frac{h}{a}\right) = 1 - 8 \frac{a}{h} \sum_1^{\infty} \frac{\operatorname{Igi}\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)}.$$

Wir sehen, daß die Dämpfung eine Funktion h/a ist, also, daß ähnliche Zylinder dieselbe Dämpfung ergeben müssen.¹⁾

1) Das Resultat, daß die Dämpfung eine bloße Gestaltsfunktion ist, gilt bei dem der Rechnung zugrunde gelegten Grade der Näherung für beliebige Körper. Für die Kugel besagt es natürlich, daß die Dämpfung unabhängig vom Radius ist.

Wir wollen zwei Grenzfälle untersuchen, nämlich den eines *langen Zylinders* und den einer *dünnen Platte*.

Im ersten Falle wird $h/a = \infty$ und

$$(41) \quad C\left(\frac{h}{a}\right) = 1. \\ \left(\frac{h}{a} = \infty\right)$$

Im zweiten Falle wird $h/a = 0$ und

$$(42) \quad C\left(\frac{h}{a}\right) = 1 - 8 \sum_1^{\infty} \frac{1}{W_n^2 (W_n^2 - 1)} = 0.^1)$$

Für $0 < h/a < \infty$ gilt die Formel (40).

1) Der Wert von

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{W_n^2 (W_n^2 - 1)}$$

ist $1/8$, wie sich folgendermaßen zeigen läßt:

Es ist (vgl. [32] und p. 468 Anm.)

$$\begin{aligned} \sum_1^{\infty} \frac{1}{W_n^2 (W_n^2 - 1)} &= \sum_1^{\infty} B_n W_n \int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx \\ &= \int_0^1 x^2 dx \sum_1^{\infty} B_n W_n J_1(W_n x). \end{aligned}$$

Setzt man nun für B_n

$$B_n = \frac{1}{2 W_n} \frac{\int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx}{\int_0^1 x J_1^2(W_n x) dx},$$

so wird

$$S = \int_0^1 x^2 dx \sum_1^{\infty} \frac{1}{2} \frac{\int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx}{\int_0^1 x J_1^2(W_n x) dx}.$$

Andererseits gibt aber die Entwicklung von $x^{3/2}$ mittels des orthogonalen Funktionensystems: $\sqrt{x} J_1(W_n x)$

Die in ihr vorkommende Reihe

$$\sum_1^{\infty} \frac{\mathfrak{Z}_\beta \left(W_n \frac{h}{a} \right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)}$$

konvergiert äußerst schnell und für die in der Praxis vorkommenden Zylinderformen, für die im allgemeinen $\frac{h}{a} > \frac{1}{4}$ sein dürfte, genügt es vollkommen, die beiden ersten Glieder derselben zu benutzen. Der hier begangene Fehler ist, wie aus beistehender Tabelle ersichtlich, $< \frac{1}{10^4}$.

Tabelle 1.¹⁾

n	W_n	W_n^3	$W_n^3 - 1$
1	1,8411	6,241	2,2396
2	5,33	152	27,41
3	8,54	621	71,9
4	11,7	1620	136
5	14,9	3240	221

$$x^{3/2} = \sum_1^{\infty} \frac{\int_0^1 x^2 J_1(W_n x) dx}{\int_1^{\infty} x J_1^2(W_n x) dx} \sqrt{x} J_1(W_n x),$$

daher ist

$$S = \frac{1}{2} \int_0^1 x^2 dx \cdot x = \frac{1}{8}.$$

1) Die Werte in dieser Tabelle sind Gray u. Mathews: „A treatise on Bessel Functions“ entnommen. In den zur Verfügung stehenden Tabellen sind jedoch die Wurzeln nur auf zwei Stellen ausgerechnet. Diese Genauigkeit genügt für alle $W_n (n > 1)$ aber für die erste Wurzel war es angezeigt, eine Stelle mehr derselben zu berechnen. Dies geschah nach der folgenden Methode:

Setzt man den Wert von $W_n = 1,84 + \varepsilon$, so gibt die Taylorsche Entwicklung:

$$J_1'(1,84 + \varepsilon) = J_1'(1,84) + \varepsilon J_1''(1,84) = 0$$

und

Die Formel (40) ergibt dann mittels der aus der Tab. 1 entnommenen Werte die zu praktischen Zwecken ausreichende Formel:

$$(43) C\left(\frac{h}{a}\right) = 1 - \frac{a}{h} \left[0,5364 \cdot \mathfrak{I}_g\left(W_1 \frac{h}{a}\right) + 0,0019 \cdot \mathfrak{I}_g\left(W_2 \frac{h}{a}\right) \right].$$

Für einige häufig vorkommende Zylinderformen sind die Werte von

$$\mathfrak{I}_g\left(W_1 \frac{h}{a}\right) \quad \text{und} \quad \mathfrak{I}_g\left(W_2 \frac{h}{a}\right)$$

aus Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2.

$\frac{h}{a}$	$\mathfrak{I}_g\left(W_1 \frac{h}{a}\right)$	$\mathfrak{I}_g\left(W_2 \frac{h}{a}\right)$
$\frac{1}{4}$	0,430	0,87
$\frac{1}{3}$	0,546	0,94
$\frac{1}{2}$	0,726	0,99
$\frac{3}{4}$	0,880	1
1	0,951	1
$\frac{5}{4}$	0,980	1
$\frac{3}{2}$	0,992	1
$\frac{7}{4}$	1	1
2	1	1

Vermittelt dieser Werte wurde Tab. 3 für die zugehörigen Werte von $C(h/a)$ berechnet.

$$s = - \frac{J_1'}{J_1''}.$$

Berücksichtigt man, daß

$$- J_1'' = \frac{1}{x} J_1' + \left(1 - \frac{1}{x^2}\right) J_1$$

und

$$J_1' = J_0 - \frac{1}{x} J_1$$

ist, so erhält man:

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{x} + \left(1 - \frac{1}{x^2}\right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{J_0}{J_1}\right) - \frac{1}{x^2}}.$$

Setzt man für x seinen Wert $x = 1,84$ und für $J_0(1,84)$ und $J_1(1,84)$ ihre aus den Tabellen zu entnehmenden Werte, so ergibt die obige Formel:

$$s = 0,0011.$$

Tabelle 3.

$\frac{h}{a}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$	2	3
$C\left(\frac{h}{a}\right)$	0,0706	0,115	0,2173	0,3681	0,488	0,5779	0,644	0,6924	0,7309	0,8206

Die nachstehende Fig. 2 zeigt den Verlauf der Funktion.

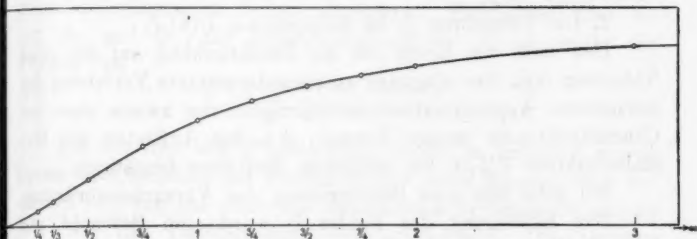


Fig. 2.

Sie nähert sich von 0 ansteigend asymptotisch ihrem Maximum $C(\infty) = 1$. Je mehr der Zylinder abgeschnitten wird, um so mehr kommt das Störungsglied

$$8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathfrak{I}_0\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)},$$

das dem Felde durch die Grundflächen aufgezwungen wird, zur Geltung.

§ 5. Experimentelle Prüfung der Formel für die Dämpfungskonstante.

a) Plan der Untersuchung. Versuchsanordnung.

Die hier theoretisch untersuchte Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit aus Dämpfungsbeobachtungen wurde von Hrn. R. H. Weber (Wied. Ann. **68**, p. 705. 1899) experimentell geprüft und zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Zink-Kupfer-Legierungen verwendet. Hr. Weber benutzt zu seiner Untersuchung eine auf Grund gewisser vereinfachender Annahmen — er betrachtet Zylinder, deren Höhe sehr groß gegen ihren Radius ist — abgeleitete Formel $D = \text{const. } \sigma / \delta \cdot r$, die

sich unter Berücksichtigung der von ihm verwendeten bifilaren Aufhängung als Spezialfall meiner Formel ergibt. Ich konnte mich daher darauf beschränken, nur zwei Punkte experimentell zu verifizieren, nämlich:

1. Die Bewegung verläuft als eine gedämpfte Schwingung, wie sie durch eine Differentialgleichung von der Form

$$\ddot{y} + A\dot{y} + By = 0$$

beschrieben wird.

2. Die Dämpfung D ist proportional $C(h/a)$.

Der erste von ihnen soll die Beschränkung auf die erste Näherung (vgl. das eingangs auseinandergesetzte Verfahren der sukzessiven Approximation) rechtfertigen; der zweite aber das Charakteristische meiner Formel, d. i. das Auftreten der Gestaltsfunktion $C(h/a)$ bei endlichen Zylindern bestätigen.

Ich gebe nun eine Beschreibung der Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung des Feldes \mathfrak{S} wurde ein Solenoid mit hohlem Messingkern verwendet (vgl. Fig. 3).

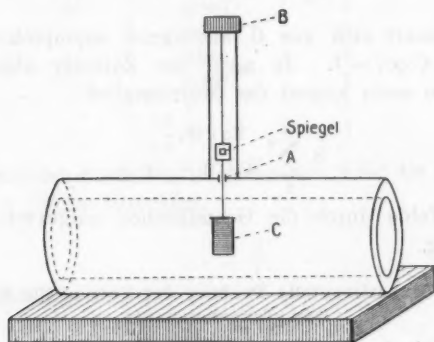


Fig. 3.

Durch das feine Loch A hing der Versuchszylinder C in das Innere desselben. Der Zylinder war in einem dünnen Messingfaden suspendiert und konnte mittels der Schraube B tordiert werden. War dies geschehen, so führte er Schwingungen um seine Gleichgewichtslage aus. Die Amplituden derselben wurden auf bekannte Weise mittels Spiegelablesung gemessen. Die Dämpfung D ergab sich dann, sobald die

Schwingungszeit T gemessen war, auf folgende Weise: Die Lösung der Differentialgleichung

$$\ddot{y} + \frac{Q+q}{2\Theta} \dot{y} + \frac{F}{\Theta} y = 0$$

ist:

$$(44) \quad y = e^{-\frac{Q+q}{2\Theta} t} \sin \sqrt{\frac{F}{\Theta}} \cdot t.$$

Nun wurden die Amplituden zu zwei um n ganze Perioden auseinanderliegenden Zeiten abgelesen. Bezeichnet man sie mit Φ_0 und Φ_n , die Schwingungszeit mit T , so ergibt die Formel (44)

$$(45) \quad \frac{Q+q}{2\Theta} = \frac{\ln \cdot \Phi_n - \ln \cdot \Phi_0}{nT}.$$

Um die hier mit D bezeichnete GröÙe zu erhalten, wurde zuerst die Dämpfung bei Vorhandensein eines Magnetfeldes bestimmt und von ihr dann die ohne Feld auftretende Dämpfung — eben die Luftdämpfung — subtrahiert. Die letztere brauchte natürlich nur für jeden Zylinder ein für allemal bestimmt zu werden.

Zur Verwendung kamen die vier Zylinderformen, die in Fig. 4 skizziert sind.

Das Material der Zylinder I, I', II und III, war von der hiesigen Elektrizitäts-gesellschaft bezogenes Kupfer, das von Zylinder IV Zink. Das Verhältnis von Höhe und Radius war für

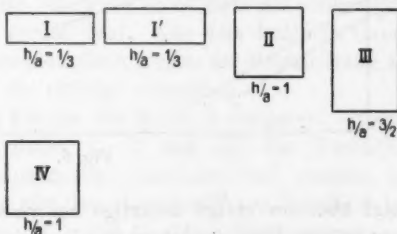


Fig. 4.

Zylinder I und I' $h/a = \frac{1}{3}$, für Zylinder II und IV $h/a = 1$ und für Zylinder III $h/a = \frac{3}{2}$.

Die absoluten Maße der Zylinder waren so bestimmt, daß alle bei nicht zu großen Gewichts-differenzen ungefähr dasselbe Trägheitsmoment besaßen, so daß bei allen derselbe Faden verwendet werden konnte und die Schwingungszeiten ungefähr gleich waren.

Der durch das Solenoid gesandte Strom wurde gemessen und das Feld \mathfrak{H} proportional der Stromstärke angesetzt.

b) Versuche zur Prüfung der zwei Punkte.

Ich gebe nun die Resultate der Versuche, die zur Verifikation der einzelnen Punkte des in a) skizzierten Planes gemacht wurden.

1. Hierzu ist es genügend, festzustellen, daß die aus den folgenden Beobachtungsergebnissen ersichtlichen Werte von

$$\frac{\log \Phi_n - \log \Phi_m}{m - n}$$

für jeden Zylinder nicht voneinander abweichen. Die Abweichung überschreitet (mit einer Ausnahme) nirgends 1 Proz. Hierdurch ist erwiesen, daß eine Kurve, in der die Logarithmen von Φ als Ordinanten, T als Abszissen aufgetragen sind, als gerade Linie verlaufen muß. Die nachstehende Fig. 5

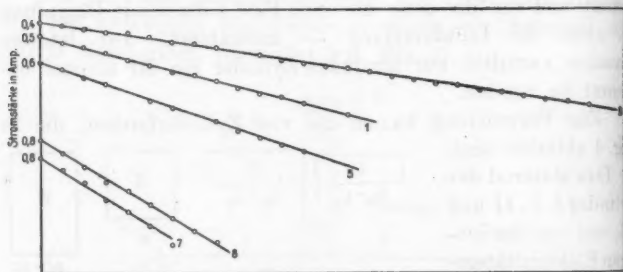


Fig. 5.

zeigt überdies einige derartige bei verschiedenen Feldern aufgenommene Dämpfungskurven, die, wie ersichtlich, als Gerade verlaufen, deren Richtungstangente die Größe der jedesmaligen Dämpfung angibt.¹⁾ Punkt 1 kann daher wohl als durch das Experiment bestätigt erachtet werden.

1) Die diesen Kurven zugrunde liegenden Beobachtungen wurden am Anfang der Untersuchung nicht an Zylindern, sondern Kugeln vorgenommen. Bei einer Ablesung nach jeder Schwingung, wie sie hier gemacht wurde, ist es natürlich unvermeidlich (die Schwingungsdauer war etwa 7"), daß sich Beobachtungsfehler einschleichen. Bei den späteren Beobachtungen wurde, wie schon erwähnt, von fünf zu fünf Schwingungen abgelesen.

2. Die Verifikation von Punkt 2 zerfiel in zwei Teile.

a) Zunächst sollte nachgewiesen werden, daß zwei ähnliche Zylinder die gleiche Dämpfung ergeben. Hierzu dienten die beiden in Gewicht und Größe wesentlich verschiedenen, aber ähnlichen Zylinder I und I'.

Die Beobachtungsergebnisse waren folgende:

Zylinder I bei Strom 1,2 Amp.:

$$KD = 29,01.$$

Zylinder I' bei Strom 1,2 Amp.:

$$KD = 28,74.$$

Hierin ist der auch im folgenden überall auftretende Zahlenfaktor $K = (\log \cdot e \cdot 10^4)$; er kommt dadurch in alle Beobachtungen, da die Logarithmen in Tab. 1 Briggsche Logarithmen sind.

Die Resultate stimmen, wie man sieht, bis auf 1 Proz. überein. Die Abweichung findet ihren Grund außer in einem später zu erörternden Umstand in kleinen Konstruktionsfehlern der Zylinder (0,1 mm bedeutet schon 1 Proz.), sowie darin, daß bei dem größeren Zylinder, der schon beinahe die ganze Breite des Hohlraumes ausfüllte, das Feld nicht mehr als vollkommen homogen angenommen werden darf. Aus dem letzteren Grund wurde auch in den folgenden Rechnungen die Beobachtung am kleineren Zylinder als die richtige angesehen.

β) Es wurden zwei Punkte der Kurve 2 verifiziert. Hierzu wurde mittels der Zylinder I, II und III das Verhältnis $D_{1/2}/D_1$ und $D_{3/2}/D_{1/2}$ experimentell bestimmt und gesehen, inwieweit dieser Quotient mit den theoretisch aus Tabelle 3 berechneten Quotienten $C_{(1/2)}/C_{(1)}$ und $C_{(3/2)}/C_{(1/2)}$ übereinstimmte.

Als Quotienten ergaben sich:

Experimentell	Theoretisch
$\frac{D_2}{D_{1/2}} = 1,36$	$\frac{C_{(1)}}{C_{(1/2)}} = 1,33$
$\frac{D_{3/2}}{D_{1/2}} = 5,617$	$\frac{C_{(3/2)}}{C_{(1/2)}} = 5,58$

Die Abweichung des experimentellen vom theoretisch zu erwartenden Resultat ist also das erste Mal 2 Proz., das zweite Mal 0,6 Proz.

Die größere Abweichung des ersten Resultates findet dadurch ihre Erklärung, daß Zylinder II, wie sich später herausstellte, nicht frei von magnetischen Eigenschaften war. Dies bewirkte eine jedesmalige Verschiebung des Nullpunktes beim Einschalten des Feldes. Hierdurch finden auch die Abweichungen der beobachteten Quotienten

$$\frac{\log \Phi_0 - \log \Phi_s}{5}$$

voneinander ihre Erklärung, die bei diesem Zylinder einmal sogar 2 Proz. erreichen.

Unter Berücksichtigung der Resultate von (α) und (β) können wir also auch Punkt 2 als verifiziert betrachten.

§ 6. Verwendbarkeit der Methode zur Messung der Temperaturabhängigkeit von σ .

Der zur Untersuchung verwendete Apparat war zu absolut einwandfreien Messungen der Temperaturabhängigkeit von σ nicht geeignet, immerhin jedoch dürfte ein Grad der Genauigkeit erzielt worden sein, der die Brauchbarkeit der Methode für diese Art von Messungen zur Genüge erweist.

Um eine möglichst konstante Temperatur zu erzielen, wurde der Apparat durch Umhüllung mit Watte vom Außenraum isoliert. Hierauf wurde ein Strom von ungefähr 2 Amp. durch das Solenoid geschickt. Als die Temperatur der Luft in der Höhlung des Solenoids auf 84° gestiegen war, wurde der Strom so lange variiert, bis ein stationärer Zustand eingetreten war (was bei einer Stromstärke von 1,07 Amp. der Fall war). Auf dieser Temperatur wurde dann der Apparat für mehrere Stunden belassen und dann die Dämpfung untersucht. Auf dieselbe Weise wurde die Dämpfung bei 54° gemessen. (Hier trat ein stationärer Zustand bei 0,7 Amp. ein.) Natürlich waren in beiden Fällen kleine Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden, sowie ein Temperaturgefälle zwischen Luft und Zylinder wahrscheinlich.

Zur Messung wurde Zylinder II verwendet.

Die Ergebnisse der Beobachtung waren:

Temperatur	Stromstärke	$K D$
84	1,2	103,8
84	1	72,54
84	0,8	46,61
54	0,8	50,2
54	1	78,01

Bildet man den Quotienten, der bei 54° und bei 84° beobachteten Dämpfungen, so ergibt sich für die bei 0,8 Amp. gemessenen Werte: 1,08·4.

Für die bei 1 Amp. gemessenen Werte von D : 1,08·6 im Mittel also 1,08·5.

Zum Schluß wurde die Leitfähigkeit der verwendeten Materialien aus den Beobachtungsergebnissen berechnet. Hierzu wurde das Feld \mathfrak{S} mittels der ballistischen Galvanometermethode durch Vergleich mit einer Spule von bekannter Feldstärke gemessen. Es ergab sich $\mathfrak{S}_1 = 59 \cdot 93$ Gauss (für einen Strom von 1 Amp.). Die Werte für σ ergaben sich mittels Tab. 3 für Zylinder I, I', II und III als $3,17 \cdot 10^{17}$ (in Gauss'schen Einheiten) und $1,44 \cdot 10^{17}$ für Zylinder IV.

§ 7. Zusammenfassung.

1. Die Bewegung eines um seine Achse in einem konstanten Magnetfelde schwingenden Zylinders verläuft als gedämpfte Schwingung nach der Formel

$$q = e^{-(D_{\mathfrak{S}} + D_{\mathfrak{L}})t} \cdot \sin(\nu t),$$

worin $D_{\mathfrak{S}}$ die durch das Feld, $D_{\mathfrak{L}}$ die durch den Luftwiderstand hervorgerufene Dämpfung mißt.

2. Es ergibt sich $D_{\mathfrak{S}}$ als eine Funktion des äußeren Feldes, der Dichte und Leitfähigkeit des Zylinders, sowie des Verhältnisses (h/a) nach der Formel (39)

$$D_{\mathfrak{S}} = \frac{1}{4} \frac{\sigma}{\delta} \cdot \frac{\mathfrak{S}^2}{c^2} \cdot C \left(\frac{h}{a} \right).$$

Die Dämpfung ist also bei gleichem Material und gleichen äußeren Bedingungen eine bloße Gestaltfunktion.

Die „Gestaltskonstante“ des Zylinders berechnet sich nach der Formel (40):

$$C\left(\frac{h}{a}\right) = 1 - 8 \frac{a}{h} \sum_1^{\infty} \frac{\mathfrak{I}_0\left(W_n \frac{h}{a}\right)}{W_n^3 (W_n^2 - 1)},$$

Für praktische Zwecke genügen zwei Glieder der Reihe, wobei der begangene Fehler unter $\frac{1}{10^4}$ bleibt und es gilt die Formel (43)

$$C\left(\frac{h}{a}\right) = 1 - \frac{a}{h} \left[0,536_4 \mathfrak{I}_0\left(W_1 \frac{h}{a}\right) + 0,0019 \mathfrak{I}_0\left(W_2 \frac{h}{a}\right) \right].$$

3. Die Methode ist zur Untersuchung der Leitfähigkeit als Funktion irgend einer anderen Zustandsgröße, z. B. der Temperatur, geeignet. Es wird in diesem Falle genügen, eine Kurve aufzunehmen, die D als Funktion der Temperatur gibt um damit gleichzeitig die Abhängigkeit von σ zu erhalten.¹⁾ Auch zur Untersuchung der absoluten Leitfähigkeit von Materialien, die sich nicht in die Form von Drähten bringen lassen, ist die Methode gut brauchbar.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich hier Herrn Professor Kleiner, in dessen Laboratorium die experimentellen Untersuchungen ausgeführt wurden, und Herrn Professor P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung bei der Ausführung derselben aufrichtig danke.

1) Eine derartige Untersuchung bei tiefen Temperaturen wird gegenwärtig im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt.

(Eingegangen 4. Juni 1913.)

mei
und
wen
über
teil
eine
des
glau
lang
bei
auf
C-A
(lan
daß
gege
Beo
trisc
tung
durc
tion
wirk
zum
seine
früh
ford

Hug

**7. Bemerkung zu der Abhandlung
des Hrn. J. Stark „Über den Zusammenhang
zwischen Fluoreszenz und Ionisierung“;
von M. Volmer.**

In diesen Annalen 41. p. 739 wirft mir Hr. Stark vor, in meiner Arbeit¹⁾ seine Fluoreszenztheorie unrichtig angewendet und ungünstig beurteilt zu haben. Von einer unrichtigen Anwendung kann keine Rede sein, da ich von der Hypothese überhaupt keine Anwendung gemacht habe. Um eine Beurteilung kann es sich nur insofern handeln, als ich gewisse, einen Teil der Hypothese stützende experimentelle Angaben des Hrn. Stark als irrtümlich erwiesen habe. Hr. Stark glaubte nämlich experimentell erwiesen zu haben, daß in den langwelligen Fluoreszenzerregungsbanden bei ca. 400–300 $\mu\mu$ bei einer Anzahl von Benzolderivaten ein lichtelektrischer Effekt auftritt: „... damals ... ordnete ich die Ionisierung des C-Atoms in jenen Benzolderivaten der Absorption in diesen (langwelligen) Banden zu.“ Meine Versuche ergaben hingegen, daß die Ionisierung erst unterhalb 225 $\mu\mu$ auftritt. Er gibt gegenwärtig seinen Irrtum zu mit den Worten: „In allen Beobachtungen von W. Steubing und mir über den lichtelektrischen Effekt bei Benzolderivaten und in meinen Beobachtungen über die Ionisierung der Dämpfe von Benzolderivaten durch ultraviolettes Licht war demnach *nicht* die Lichtabsorption in den damals allein bekannten *ersten ultravioletten Banden wirksam*.“ Es ist mir unverständlich, wie Hr. Stark den Leser zum Vergleich meiner Darlegungen (vom 5. Febr. 1913) mit seiner letzten Arbeit (vom 28. April 1913), in welcher der frühere irrtümliche Standpunkt bereits aufgegeben ist, aufordern kann.

Es ist erfreulich, daß in drei unabhängigen Arbeiten von Hughes (diese etwas ältere Arbeit, die von den Benzolderi-

1) Ann. d. Phys. 40. p. 775. 1913.

vaten nur das Anthrazen betrifft, war mir bisher unbekannt) von Pauli und mir der erwähnte wichtige Beweis erbracht worden ist, daß die Elektronenabspaltung bei den Benzolderivaten nicht in dem langwelligen Ultraviolett erfolgt, sondern in einem kurzwelligen Gebiet. Dieser Nachweis bildet in meiner Arbeit die Grundlage für die Lösung meines eigentlichen Problems, nämlich den Nachweis und die Charakteristik des lichtelektrischen Effektes in Lösungen. Desgleichen ermöglichte er mir die Deutung des bereits von Byk und Bork beobachteten, von mir weiter verfolgten lichtelektrischen Effektes am festen Anthrazen unter Hexan als eine neue lichtelektrische Erscheinung, die mit dem eigentlichen Hallwachseffekt nichts zu tun hat. Von der gleichen Grundlage ausgehend gelang mir die Trennung des von Goldmann und Kalandyk zuerst beobachteten lichtelektrischen Leitfähigkeitseffektes am Anthrazen vom Hallwachseffekt.

Es ist bedauerlich, daß Hr. Stark auf rein objektive Feststellungen mit persönlicher Schärfe antwortet.

Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 30. Juli 1913.)

**8. Erklärung zu der Veröffentlichung
des Herrn J. Stark: „Notiz zu Abhandlungen des
Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli“;
von W. E. Pauli.**

In Heft 4, Bd. 41 der Annalen hat Hr. J. Stark Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen“ veröffentlicht. Da die Ausführungen des Hrn. Stark in der allseits bekannten Tonart abgefaßt sind, so lehne ich — gleich anderen — jede Diskussion mit ihm ab. Ich bemerke nur, daß ich alles, was sich aus meinen Untersuchungen ergeben hat, aufrecht erhalte.

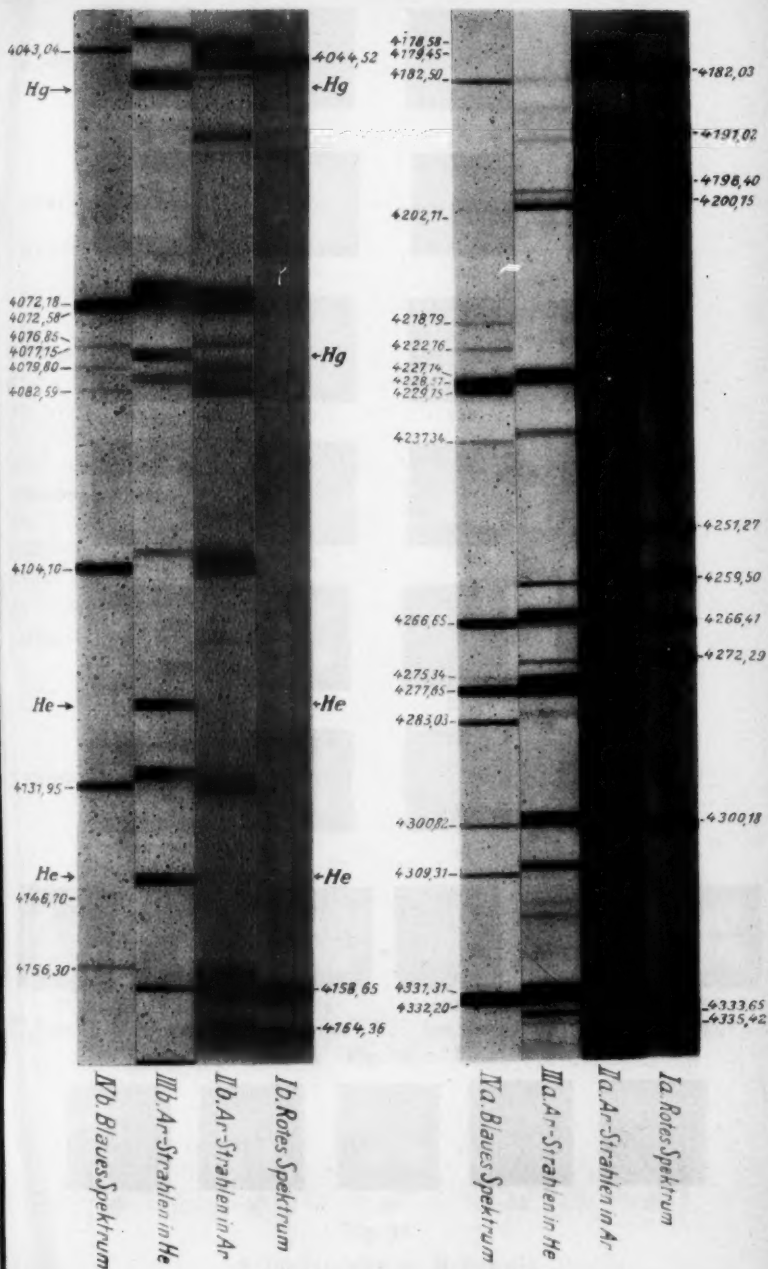
Jena, 27. Juli 1913.

(Eingegangen 31. Juli 1913.)

**9. Zur Diskussion der Seriensysteme
des Quecksilbers; Notiz zu den Erläuterungen
des Hrn. Paschen (Berichtigung);
von J. Stark.**

In der unter obigem Titel kürzlich in diesen Annalen erschienenen Notiz findet sich folgender Hinweis: „Nach unseren oben mitgeteilten Untersuchungen sind die Linien λ 4916–4347–4339–4108–4078 dreiwertige Linien“. Dieser Hinweis ist nicht richtig. Die Untersuchungen, auf welche hiermit hingewiesen wird („Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen“; von J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer) finden sich nicht in demselben Heft wie jene Notiz, sondern sind erst in diesem Heft (Nr. 12) erschienen.

(Eingegangen 5. September 1913.)



U

O

UV

E

Hirt.
Temp.

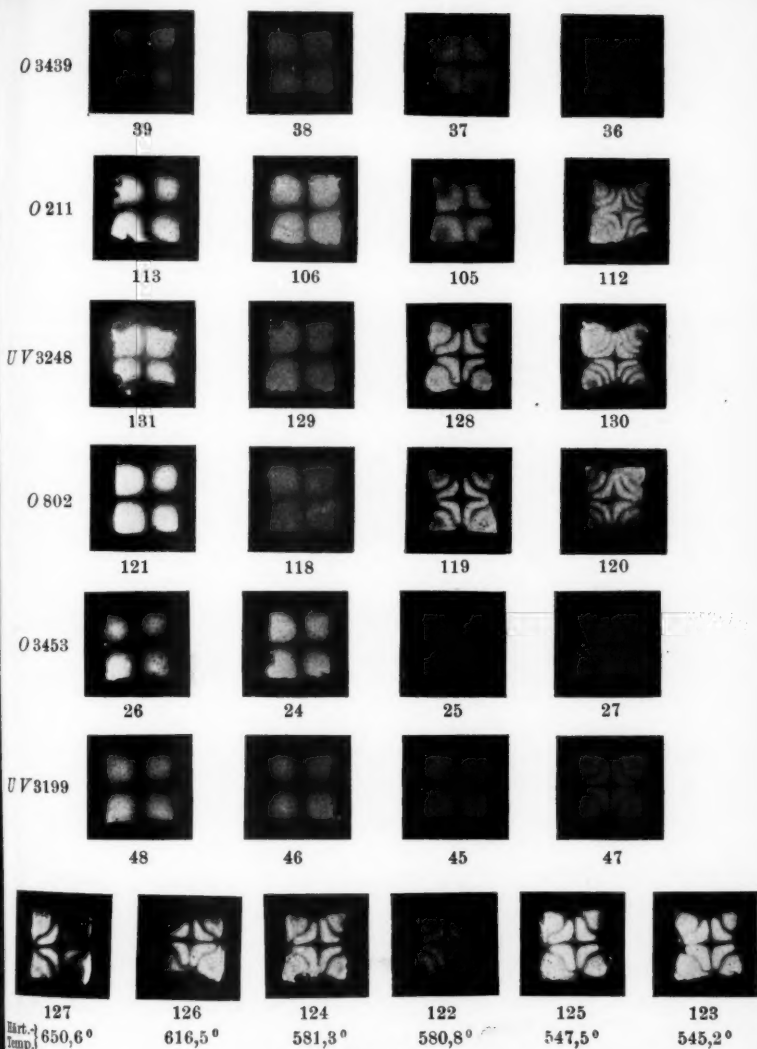


Fig. 12.

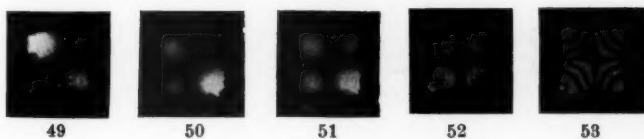


Fig. 19.

E. Zschimmer u. H. Schulz.

The first part of the century		The second part of the century		The third part of the century	
1600	1610	1620	1630	1640	1650
1660	1670	1680	1690	1700	1710
1720	1730	1740	1750	1760	1770
1780	1790	1800	1810	1820	1830
1840	1850	1860	1870	1880	1890
1900	1910	1920	1930	1940	1950
1960	1970	1980	1990	2000	2010
2020	2030	2040	2050	2060	2070
2080	2090	2100	2110	2120	2130
2140	2150	2160	2170	2180	2190
2200	2210	2220	2230	2240	2250
2260	2270	2280	2290	2300	2310
2320	2330	2340	2350	2360	2370
2380	2390	2400	2410	2420	2430
2440	2450	2460	2470	2480	2490
2500	2510	2520	2530	2540	2550
2560	2570	2580	2590	2600	2610
2620	2630	2640	2650	2660	2670
2680	2690	2700	2710	2720	2730
2740	2750	2760	2770	2780	2790
2800	2810	2820	2830	2840	2850
2860	2870	2880	2890	2900	2910
2920	2930	2940	2950	2960	2970
2980	2990	3000	3010	3020	3030
3040	3050	3060	3070	3080	3090
3100	3110	3120	3130	3140	3150
3160	3170	3180	3190	3200	3210
3220	3230	3240	3250	3260	3270
3280	3290	3300	3310	3320	3330
3340	3350	3360	3370	3380	3390
3400	3410	3420	3430	3440	3450
3460	3470	3480	3490	3500	3510
3520	3530	3540	3550	3560	3570
3580	3590	3600	3610	3620	3630
3640	3650	3660	3670	3680	3690
3700	3710	3720	3730	3740	3750
3760	3770	3780	3790	3800	3810
3820	3830	3840	3850	3860	3870
3880	3890	3900	3910	3920	3930
3940	3950	3960	3970	3980	3990
4000	4010	4020	4030	4040	4050
4060	4070	4080	4090	4100	4110
4120	4130	4140	4150	4160	4170
4180	4190	4200	4210	4220	4230
4240	4250	4260	4270	4280	4290
4300	4310	4320	4330	4340	4350
4360	4370	4380	4390	4400	4410
4420	4430	4440	4450	4460	4470
4480	4490	4500	4510	4520	4530
4540	4550	4560	4570	4580	4590
4600	4610	4620	4630	4640	4650
4660	4670	4680	4690	4700	4710
4720	4730	4740	4750	4760	4770
4780	4790	4800	4810	4820	4830
4840	4850	4860	4870	4880	4890
4900	4910	4920	4930	4940	4950
4960	4970	4980	4990	5000	5010
5020	5030	5040	5050	5060	5070
5080	5090	5100	5110	5120	5130
5140	5150	5160	5170	5180	5190
5200	5210	5220	5230	5240	5250
5260	5270	5280	5290	5300	5310
5320	5330	5340	5350	5360	5370
5380	5390	5400	5410	5420	5430
5440	5450	5460	5470	5480	5490
5500	5510	5520	5530	5540	5550
5560	5570	5580	5590	5600	5610
5620	5630	5640	5650	5660	5670
5680	5690	5700	5710	5720	5730
5740	5750	5760	5770	5780	5790
5800	5810	5820	5830	5840	5850
5860	5870	5880	5890	5900	5910
5920	5930	5940	5950	5960	5970
5980	5990	6000	6010	6020	6030
6040	6050	6060	6070	6080	6090
6100	6110	6120	6130	6140	6150
6160	6170	6180	6190	6200	6210
6220	6230	6240	6250	6260	6270
6280	6290	6300	6310	6320	6330
6340	6350	6360	6370	6380	6390
6400	6410	6420	6430	6440	6450
6460	6470	6480	6490	6500	6510
6520	6530	6540	6550	6560	6570
6580	6590	6600	6610	6620	6630
6640	6650	6660	6670	6680	6690
6700	6710	6720	6730	6740	6750
6760	6770	6780	6790	6800	6810
6820	6830	6840	6850	6860	6870
6880	6890	6900	6910	6920	6930
6940	6950	6960	6970	6980	6990
7000	7010	7020	7030	7040	7050
7060	7070	7080	7090	7100	7110
7120	7130	7140	7150	7160	7170
7180	7190	7200	7210	7220	7230
7240	7250	7260	7270	7280	7290
7300	7310	7320	7330	7340	7350
7360	7370	7380	7390	7400	7410
7420	7430	7440	7450	7460	7470
7480	7490	7500	7510	7520	7530
7540	7550	7560	7570	7580	7590
7600	7610	7620	7630	7640	7650
7660	7670	7680	7690	7700	7710
7720	7730	7740	7750	7760	7770
7780	7790	7800	7810	7820	7830
7840	7850	7860	7870	7880	7890
7900	7910	7920	7930	7940	7950
7960	7970	7980	7990	8000	8010
8020	8030	8040	8050	8060	8070
8080	8090	8100	8110	8120	8130
8140	8150	8160	8170	8180	8190
8200	8210	8220	8230	8240	8250
8260	8270	8280	8290	8300	8310
8320	8330	8340	8350	8360	8370
8380	8390	8400	8410	8420	8430
8440	8450	8460	8470	8480	8490
8500	8510	8520	8530	8540	8550
8560	8570	8580	8590	8600	8610
8620	8630	8640	8650	8660	8670
8680	8690	8700	8710	8720	8730
8740	8750	8760	8770	8780	8790
8800	8810	8820	8830	8840	8850
8860	8870	8880	8890	8900	8910
8920	8930	8940	8950	8960	8970
8980	8990	9000	9010	9020	9030
9040	9050	9060	9070	9080	9090
9100	9110	9120	9130	9140	9150
9160	9170	9180	9190	9200	9210
9220	9230	9240	9250	9260	9270
9280	9290	9300	9310	9320	9330
9340	9350	9360	9370	9380	9390
9400	9410	9420	9430	9440	9450
9460	9470	9480	9490	9500	9510
9520	9530	9540	9550	9560	9570
9580	9590	9600	9610	9620	9630
9640	9650	9660	9670	9680	9690
9700	9710	9720	9730	9740	9750
9760	9770	9780	9790	9800	9810
9820	9830	9840	9850	9860	9870
9880	9890	9900	9910	9920	9930
9940	9950	9960	9970	9980	9990
10000	10010	10020	10030	10040	10050
10060	10070	10080	10090	10100	10110
10120	10130	10140	10150	10160	10170
10180	10190	10200	10210	10220	10230
10240	10250	10260	10270	10280	10290
10300	10310	10320	10330	10340	10350
10360	10370	10380	10390	10400	10410
10420	10430	10440	10450	10460	10470
10480	10490	10500	10510	10520	10530
10540	10550	10560	10570	10580	10590
10600	10610	10620	10630	10640	10650
10660	10670	10680	10690	10700	10710
10720	10730	10740	10750	10760	10770
10780	10790	10800	10810	10820	10830
10840	10850	10860	10870	10880	10890
10900	10910	10920	10930	10940	10950
10960	10970	10980	10990	11000	11010
11020	11030	11040	11050	11060	11070
11080	11090	11100	11110	11120	11130
11140	11150	11160	11170	11180	11190
11200	11210	11220	11230	11240	11250
11260	11270	11280	11290	11300	11310
11320	11330	11340	11350	11360	11370
11380	11390	11400	11410	11420	11430
11440	11450	11460	11470	11480	11490
11500	11510	11520	11530	11540	11550
11560	11570	11580	11590	11600	11610
11620	11630	11640	11650	11660	11670
11680	11690	11700	11710	11720	11730
11740	11750	11760	11770	11780	11790
11800	11810	11820	11830	11840	11850
11860	11870	11880	11890	11900	11910
11920	11930	11940	11950	11960	11970
11980	11990	12000	12010	12020	12030
12040	12050	12060	12070	12080	12090
12100	12110	12120	12130	12140	12150
12160	12170	12180	12190	12200	12210
12220	12230	12240	12250	12260	12270
12280	12290	12300	12310	12320	12330
12340	12350	12360	12370	12380	12390
12400	12410	12420	12430	12440	12450
12460	12470	12480	12490	12500	12510
12520	12530	12540	12550	12560	12570
12580	12590	12600	12610	12620	12630
12640	12650	12660	12670	12680	12690
12700	12710	12720	12730	12740	12750
12760	12770	12780	12790	12800	12810
12820	12830	12840	12850	12860	12870
12880	12890	12900	12910	12920	12930
12940	12950	12960	12970	12980	12990
13000	13010	13020	13030	13040	13050
13060	13070	13080	13090	13100	13110
13120	13130	13140	13150	13160	13170
13180	13190	13200	13210	13220	13230
13240	13250	13260	13270	13280	13290
13300	13310	13320	13330	13340	13350
13360	13370	13380	13390	13400	13410
13420	13430	13440	13450	13460	13470
13480	13490	13500	13510	13520	13530
13540	13550	13560	13570	13580	13590
13600	13610	13620	13630	13640	13650
13660	13670	13680	13690	13700	13710
13720	13730	13740	13750	13760	13770

